ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG B:
CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE



47. BAND HEFT 6 NOVEMBER 1940

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES. LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Z. physik. Chem. (B)

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Helmut Rötger, Berechnung der Relaxationskonstanten aus Dehnungsversuchen an Natron-Silikatgläsern nach Messungen von TAYLOR und DEAR. (Eingegangen am 19. 7. 40.)

Adolf Smekal, Zur Mehrstufigkeit des Einfriervorganges der Silikatgläser. (Mit 2 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 23. 10. 40.)

Ernst Kordes, Ionenradien und periodisches System. II. Mitteilung: Berechnung der Ionenradien mit Hilfe atomphysikalischer Größen. (Eingegangen am 30. 10. 40.)

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften und der elektrochemische Reduktionsmechanismus der chromophoren Gruppe Nitrosobenzol[1]).

(Vollständige Analyse von Absorptionsspektren. II[2]).)

Von

Eduard Hertel und **Franz Lebok.**

(Mit 20 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 18. 9. 40.)

1. Die Absorptionsspektren von Nitrosobenzol und seinen *p*-Substitutionsderivaten zeigen drei bis vier Absorptionsgebiete im Wellenzahlbereich von 10000 bis 40000 cm^{-1}. Unter dem Einfluß von Substituenten werden das erste und das letzte Absorptionsgebiet symbat, das zweite antibat verschoben. Die Absorptionsgebiete werden den Chromophoren zugeordnet.

2. Das langwellige Absorptionsgebiet verschwindet beim *p*-Nitroso-dimethylanilin und beim *p*-Nitroso-diäthylanilin in saurer Lösung.

3. Die Dipolmomente der Nitrosobenzolderivate werden gemessen. Die Dipolmomente von *p*-Nitroso-dimethylanilin und *p*-Nitroso-diäthylanilin zeigen Inkremente von ~ 2 bis 3 *D*. Die starke Verlagerung der elektrischen Ladungsverteilung kommt auch darin zum Ausdruck, daß die Aminogruppen ihre Basizität verlieren und die Nitrosogruppen basischen Charakter annehmen.

4. Die elektrochemische Reduktion von Nitrosobenzolderivaten unterhalb der Zersetzungsspannung wird systematisch untersucht; hierbei gelangt man zu folgenden Feststellungen:

a) Die Stromstärke nimmt mit steigendem Kathodenpotential zu und strebt einem Grenzwert zu.

b) Die Grenzstromstärke ist ein Maß für die Reaktionsfähigkeit der Nitrosogruppe. Die Substituenten erhöhen sie in der Reihenfolge NO_2, Cl, H, $N(CH_3)_2$.

c) Unter der Einwirkung von Licht, das vom Nitrosokörper absorbiert wird, erhöht sich die Reaktionsfähigkeit der Nitrosogruppe.

5. Zur Deutung des Reaktionsmechanismus werden folgende Feststellungen gemacht:

a) Bei der elektrolytischen Reduktion von Nitrosobenzolderivaten erhält man die 100% ige Ausbeute der entsprechenden Azoxybenzole in reiner Form.

b) Unter den bei den Versuchen über die elektrochemische Reduktion der Nitrosobenzolderivate herrschenden Bedingungen wie Temperatur und Acidität würden Phenylhydroxylaminderivate selbst in außerordentlich kleiner Konzentration mit Nitrosobenzolderivaten praktisch momentan reagieren.

---

[1]) D 16. [2]) I: E. Hertel und H. Lührmann, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 261.

c) Die Reaktionsgeschwindigkeit der elektrochemischen Reduktion aromatischer Nitrosokörper gemessen durch die Stromstärke des Depolarisationsstromes bei konstantem Kathodenpotential ist direkt proportional der herrschenden Konzentration der gelösten Nitrosokörper.

d) Die elektroreduktive Überführung von *p*-Nitroso-chlorbenzol in *p,p'*-Dichlor-azoxybenzol liefert eine Stromausbeute von 125%.

e) Das Lösungsmittel beteiligt sich an der Reaktion durch Lieferung von Reduktionsäquivalenten.

6. Auf Grund der experimentellen Befunde wird ein Schema für den Reaktionsmechanismus aufgestellt.

Im Laufe der letzten Jahre sind von E. Hertel und Mitarbeitern eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt worden, die zum Ziele haben, die verschiedenen physikalisch-chemischen Eigenschaften funktioneller, insbesondere chromophorer Gruppen zu ermitteln und unter einheitlichen Gesichtspunkten zu diskutieren. Dank dieser Bemühungen sind wir heute schon gut über das physikalisch-chemische Verhalten von Gruppen wie: $-N(CH_3)_2$, $-OCH_3$, $-CH=CH-$, $-N=N-$, $-CH=CH-CH=CH-$, $-CH=N-$ usw. orientiert.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist, die an den Benzolkern gebundene Nitrosogruppe in den Kreis der Betrachtungen einzubeziehen.

Die Nitrosogruppe ist ein selbständiger Chromophor und — wie es sich gezeigt hat — photochemisch aktiv, sie ist einer Reihe von charakteristischen Reaktionen fähig und wird von Substituenten im Benzolkern stark beeinflußt. Die Variabilität der Nitrosogruppe erstreckt sich — wie im folgenden ausführlich gezeigt wird — auf das Lichtabsorptionsvermögen (Verschiebung der Absorptionsbanden durch Variatoren — Chromovariabilität), die elektrische Ladungsverteilung (Dipolmomente — Elektrovariabilität), die Additionsfähigkeit von Wasserstoffionen (Basizität) und die Reaktionsfähigkeit insbesondere gegenüber Wasserstoffatomen.

Wie im letzten Kapitel der Arbeit gezeigt wird, lassen sich die Eigenschaften der Nitrosogruppe und ihre Veränderungen durch Substituenten zwanglos diskutieren, wenn man über den Aufbau der Moleküle Vorstellungen zugrunde legt, die den Auffassungen der modernen Physik entsprechen. Während für die Ermittlung der Absorptionsspektren, Dipolmomente und Basizitäten zuverlässige Apparaturen und Methoden vorlagen, die nur den speziellen Verhältnissen angepaßt werden mußten, war es erforderlich, für die Ermittlung des reaktiven Verhaltens der Nitrosoverbindungen neue Wege zu beschreiten. Für die Wahl einer geeigneten Reaktion war in erster

Linie maßgeblich, daß der Primärvorgang in einer einfachen Addition bestand, über dessen Verlauf eindeutige Schlüsse auf Grund exakter Messungen gezogen werden konnten.

Unter diesem Gesichtspunkt wurden doppelte Umsatzreaktionen ausgeschlossen, weil bei ihnen auch in den einfachsten Fällen zuverlässige Aussagen über die Primärreaktion nicht zu machen sind. Hingegen erschien es aussichtsreich, die Reaktion zwischen der Nitrosogruppe und Wasserstoffatomen zu verfolgen. Die Wasserstoffatome werden durch elektrolytische Entladung von Wasserstoffionen in einer sauren Lösung unterhalb des Zersetzungspotentials auf einer Platinelektrode ausgebreitet und die Moleküle der Nitrosokörper innerhalb einer homogenen Lösung durch Rührung und Diffusion in Berührung mit der an Wasserstoffatomen beladenen Wand gebracht. Tatsächlich findet Reaktion statt, deren Wesen mit Hilfe elektrischer Messungen, die durch photochemische Studien ergänzt wurden, in allen Einzelheiten aufgeklärt werden konnten.

Absorptionsmessungen.

Es wurden die Spektren von 1. *p*-Nitro-nitrosobenzol, 2. *p*-Nitrosochlorbenzol, 3. Nitrosobenzol, 4. *p*-Nitrosophenol, 5. *p*-Nitrosodimethylanilin, 6. *p*-Nitroso-diäthylanilin und 7. von *p*-Nitro-dimethylanilin in absolutem Alkohol und in einer Lösung von Alkohol und verdünnter Schwefelsäure mit dem Spektrographen für Chemiker von Zeiß photographisch aufgenommen und in der Weise nach E. Hertel und H. Lührmann[1]) analysiert. Unter einem Chromophor wird dasjenige Atom oder diejenige Atomgruppe verstanden, deren Elektronenwolke das absorbierende Elektron angehört. Für jedes Absorptionsgebiet ist eine bestimmter Chromophor verantwortlich zu machen, und die einzelnen Absorptionsgebiete setzen sich additiv zum Absorptionsspektrum zusammen. Wir zerlegen jedes Absorptionsspektrum in Absorptionsgebiete, die wir durch folgende Größen charakterisieren:

1. Lage des Absorptionsmaximums ν.
2. Wert des maximalen Extinktionskoeffizienten ε_{max}.
3. Wertzahl W als Integral $\int \varepsilon \cdot d\nu$.
4. Die Halbwertsbreite H.

[1]) E. Hertel und H. Lührmann, Z. physik. Chem. (B) 44 (1939) 261.

In den Abb. 1 bis 8 sind jeweils die Extinktionskoeffizienten definiert nach LAMBERT-BEER:

$$\varepsilon = \frac{\log J_0/J_d}{c \cdot d} \quad \text{— nicht wie üblich } \log \varepsilon$$

as Ordinate, die Wellenzahl $1/\lambda$ als Abszisse in ein Koordinatensystem eingetragen.

Betrachten wir alle Absorptionskurven, so können wir bei allen Spektren drei bis vier Absorptionsgebiete unterscheiden. Welchen Chromophoren sind nun die einzelnen Absorptionsgebiete des Absorptionsspektrums zuzuordnen?

1. Das erste Absorptionsgebiet im langwelligen Spektralbereich mit dem Wert seines maximalen Extinktionskoeffizienten = 58 (ausgenommen das Nitrosophenol) ist der Nitrosogruppe zuzuschreiben. Hinsichtlich ihres Einflusses auf die Lage des langwelligen Absorptionsgebietes ordnen sich die *p*-ständigen Substituenten in der gleichen Reihenfolge ein, wie hinsichtlich ihres Einflusses auf die Reaktionsfähigkeit der Methoxy- oder Dimethylaminogruppe. In der Reihe $-N(C_2H_5)_2$, $-N(CH_3)_2$, $-OH$, $-H$, $-Cl$, $-NO_2$ wird die Lage des Absorptionsmaximums immer weiter ins langwellige Gebiet verschoben. Die Werte ν_{max} betragen bei der Einführung der *p*-Substituenten: $-N(C_2H_5)_2$ — 16000 cm^{-1}; $-N(CH_3)_2$ — 15000 cm^{-1}; $-OH$ — 14000 cm^{-1}; $-H$ — 13400 cm^{-1}; $-Cl$ — 13200 cm^{-1}; $-NO_2$ — 12600 cm^{-1}. Wir betonen hierbei, daß das langwellige Absorptionsgebiet in den Abbildungen stark vergrößert gezeichnet wurde; wir halten aber gerade dieses Gebiet bei der Nitrosogruppe für außerordentlich charakteristisch, um so mehr, als die grüne Farbe der Nitrosobenzolderivate darauf zurückzuführen ist.

Beim *p*-Nitrosophenol beträgt der maximale Extinktionskoeffizient nur 15, was nichts anderes bedeutet, als daß in der Lösung von *p*-Nitrosophenol nur 20% der Nitrosoform vorhanden ist. Bekanntlich bildet das *p*-Nitrosophenol mit dem Chinonoxim Tautomerie. Das Vorhandensein von nur 20% des *p*-Nitrosophenols im tautomeren Gemisch mit Chinonoxim steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von HODGSON und Mitarbeitern[1]) sowie ANDERSON und GEIGER[2]).

Das langwellige Absorptionsgebiet 1 bleibt beim *p*-Nitro-nitrosobenzol, beim *p*-Nitroso-chlorbenzol und beim Nitrosobenzol auch in

[1]) HODGSON und Mitarbeiter, J. chem. Soc. London **1925**, 2260; **1929**, 1555.

[2]) ANDERSON und GEIGER, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 3064.

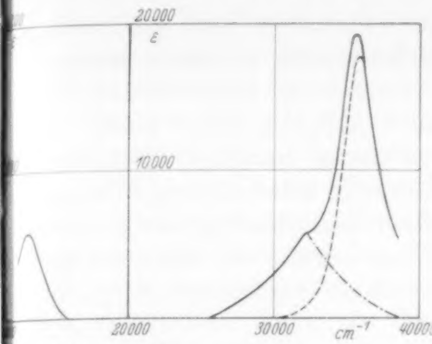


Abb. 1. Absorptionsspektrum des *p*-Nitro-nitrosobenzols in Alkohol.

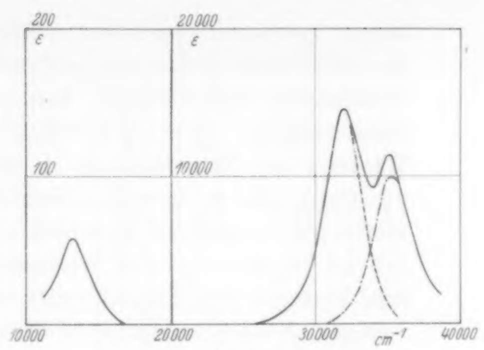


Abb. 2. Absorptionsspektrum des *p*-Nitroso-chlorbenzols in Alkohol.

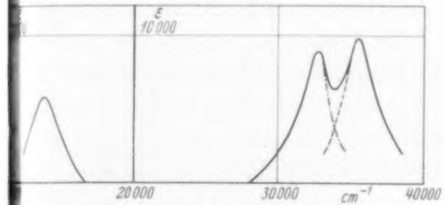


Abb. 3. Absorptionsspektrum des Nitrosobenzols in Alkohol.

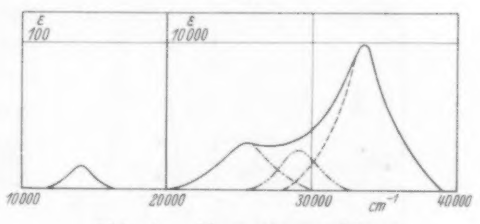


Abb. 4. Absorptionsspektrum des *p*-Nitrosophenols in Alkohol.

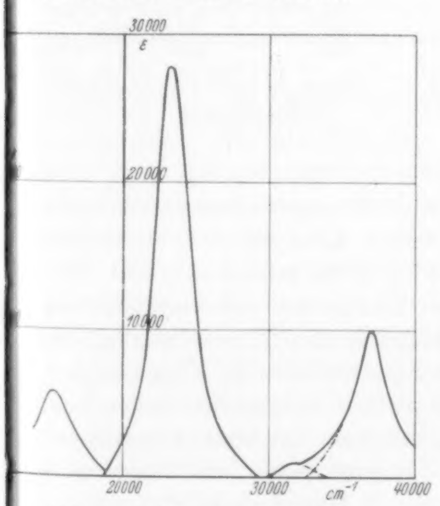


Abb. 5. Absorptionsspektrum des *p*-Nitroso-dimethylanilins in Alkohol.

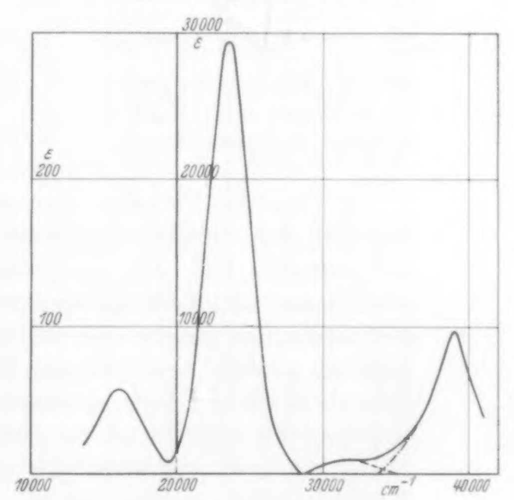


Abb. 6. Absorptionsspektrum des *p*-Nitroso-diäthylanilins in Alkohol.

saurer Lösung unverändert erhalten, während es beim *p*-Nitroso-dimethylanilin und beim *p*-Nitroso-diäthylanilin in saurer Lösung vollkommen verschwindet. Das ist darauf zurückzuführen, daß die Substituenten $-OH$, $-N(CH_3)_2$ und $-N(C_2H_5)_2$ durch induktive Wirkung der Nitrosogruppe in saurer Lösung basische Fähigkeiten verleihen, infolge derer die Nitrosogruppe in saurer Lösung Wasserstoffionen addiert, wie an anderer Stelle experimentell bewiesen wird. Infolge der Addition von Wasserstoffionen erleidet die Nitrosogruppe eine Veränderung, die sich unter anderem im Verschwinden der langwelligen Absorptionsbande ausdrückt.

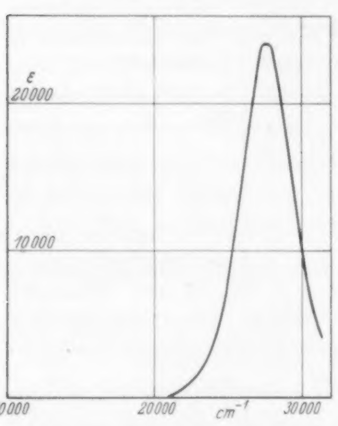


Abb. 7. Absorptionsspektrum des *p*-Nitroso-dimethylanilins in saurer alkoholischer Lösung.

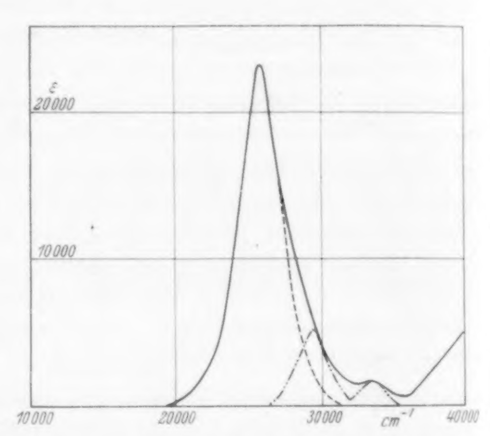


Abb. 8. Absorptionsspektrum des *p*-Nitro-dimethylanilins.

2. Über das Verhalten des zweiten Absorptionsgebietes, dessen Lage bei den Nitrosoderivaten im nahen Ultravioletten bis Gelben sich befindet, läßt sich sagen, daß es außerordentlich leicht Verschiebungen und Veränderungen bei Einführung von verschiedenen *p*-Substituenten unterworfen ist. Bezüglich ihrer Einwirkung auf die Lage des zweiten Absorptionsgebietes *p*-substituierter Nitrosobenzolderivate lassen sich die Substituenten nicht in der gleichen Reihenfolge anordnen wie hinsichtlich ihrer Wirkung auf das erste Absorptionsgebiet; vielmehr verhalten sich die Substituenten wie in gewissen Benzolderivaten, insbesondere den von E. Hertel und M. Schinzel untersuchten *p*-substituierten Anisolen. Auffallend ist die Analogie zwischen der entsprechenden Absorptionsbande des *p*-Nitro-dimethyl-

anilins und dem zweiten Absorptionsmaximum des p-Nitroso-dimethylanilins (siehe Abb. 8).

Hinzukommt, daß die zweite Absorptionsbande des p-Nitroso-dimethylanilins in saurer Lösung erhalten bleibt und nur eine geringfügige Veränderung erleidet. Der Übergang der Nitrosogruppe in ihr Additionsprodukt mit Wasserstoffionen ändert an ihrer induktiven Wirksamkeit nicht viel, wie auch daraus hervorgeht, daß durch diesen Übergang die Basizität der p-ständigen Dimethylaminogruppe nicht wesentlich verändert wird. Auf Grund dieser Befunde kommen wir zu dem Schluß, daß die zweite Absorptionsbande der aromatischen Nitrosoverbindungen dem Benzolkernsystem als Chromophor zuzuordnen ist.

3. Der Chromophor, der Veranlassung zum Auftreten des dritten Absorptionsmaximums im Ultravioletten bei etwa 35000 cm^{-1} gibt, scheint wiederum in der Nitrosogruppe zu suchen sein. Wir glauben dies, weil auch das Absorptionsgebiet hinsichtlich seiner Verschiebung durch die p-Substituenten $-N(C_2H_5)_2$, $-N(CH_3)_2$, $-H$, $-Cl$ sich analog der langwelligen Absorptionsbande verhält. Die Lagen sind jeweils für p-Nitroso-diäthylanilin — 39000 cm^{-1}, für p-Nitroso-dimethylanilin — 37000 cm^{-1}, für Nitrosobenzol — 35400 cm^{-1} und für p-Nitroso-chlorbenzol — 35000 cm^{-1}.

In der Tabelle 1 sind alle für das einzelne Absorptionsgebiet charakteristischen Größen zusammengestellt.

Tabelle 1.

Absorbens	Absorptionsgebiet 1				Absorptionsgebiet 2				Absorptionsgebiet 3			
	$\nu_{max} \cdot 10^{-2}$	ε_{max}	$\int \varepsilon \cdot d\nu \cdot 10^{-6}$	$H \cdot 10^{-2}$	$\nu_{max} \cdot 10^{-2}$	$\varepsilon_{max} \cdot 10^{-2}$	$\int \varepsilon \cdot d\nu \cdot 10^{-6}$	$H \cdot 10^{-2}$	$\nu_{max} \cdot 10^{-2}$	$\varepsilon_{max} \cdot 10^{-2}$	$\int \varepsilon \cdot d\nu \cdot 10^{-6}$	$H \cdot 10^{-2}$
p-Nitroso-nitrobenzol	124	58	0·18	14	358	176	63·6	16	?	?	?	?
p-Nitroso-chlorbenzol	132	58	0·18	14	319	146	48·4	15	352	98	41	18
Nitrosobenzol	134	58	0·18	14	326	90	28·1	14	354	98	38	18
p-Nitrosophenol	140	15	0·03	13	?	?	?	?	?	?	?	?
p-Nitroso-dimethylanilin	150	58	0·21	15	232	280	99·6	16	370	98	39	17
p-Nitroso-diäthylanilin	160	58	0·21	15	226	290	108·5	18	390	98	41	18

Dipolmomente.

Die Dielektrizitätskonstanten wurden mit Hilfe einer von Dr. H. Hirsch im hiesigen Institut gebauten, nach der Überlagerungsmethode arbeitenden Schwingungsapparatur gemessen, wie sie von E. Hertel und E. Dumont[1]) beschrieben worden ist. Die Auswertung geschah nach dem Verfahren von G. Hedestrand[2]).

In der Tabelle 2 sind die erhaltenen Werte angegeben.

Tabelle 2.

Stoff	Molenbruch	Dichte	Dielektrizitätskonstante	$P_E + P_A$	μ
⬡ NO	0·009002 0·004501	0·8750 0·8741	2·408 2·344	36·5	3·08₅
Cl ⬡ NO	0·004495	0·8752	2·306	41·5	1·84
$(CH_3)_2N$ ⬡ NO	0·004577 0·002288 0·00716	0·8750 0·8740 0·8762	2·590 2·432 2·755	55	6·76
$(C_2H_5)_2N$ ⬡ NO	0·004523 0·002261	0·8745 0·8738	2·616 2·452	65	7·15
O_2N ⬡ NO	0·008425	0·8775	2·294	42	0·84

In der Tabelle 3 sind die erhaltenen Werte den aus der Literatur bekannten gegenübergestellt.

Tabelle 3.

Stoff	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
p-Nitro-nitrosobenzol	0·85	—	—	—	—	—
p-Nitroso-chlorbenzol	1·84	—	—	1·80	—	—
Nitrosobenzol	3·085	3·3	—	3·14	3·22	—
p-Nitrosophenol	—	—	—	—	—	(4·72)
p-Nitroso-dimethylanilin . . .	6·76	6·75	6·89	—	—	—
p-Nitroso-diäthylanilin	7·15	—	7·18	—	—	—

(1) Eigene Messungen. (2) E. Hertel und E. Dumont, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 149. (3) Le Fevre und Smith, J. chem. Soc. London **1932** II, 2239. (4) Hammick, New und Sutton, J. chem. Soc. London **1932** I, 742. (5) Hassel und Naeshagen, Z. physik. Chem. (B) **6** (1930) 441. (6) Cowley und Partington, J. chem. Soc. London **1933**, 1255.

---

[1]) E. Hertel und E. Dumont, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 139.

[2]) G. Hedestrand, Z. physik. Chem. (B) **2** (1929) 428.

Der Wert für *p*-Nitrosophenol ist nur der Vollständigkeit halber angeführt und ist in Hexan gemessen, während alle anderen Dipolmomente in Benzol gemessen wurden. Wir haben auch die an sich schon bekannten Dipolmomente neu bestimmt, um untereinander zu vergleichende Werte zu erhalten. Im übrigen stimmen in allen Fällen unsere Werte mit den Literaturwerten leidlich gut überein.

Bezüglich ihrer elektrischen Ladungsverteilung ordnen sich die Nitrosobenzolderivate in eine Reihe ein, die die gleiche ist wie bei der Verschiebung des ersten Absorptionsmaximums, wobei das Absorptionsmaximum des Stoffes mit dem größten Dipolmoment am stärksten zu kürzeren Wellenlängen verschoben ist. Berechnet man die Dipolmomente der Disubstitutionsprodukte als Summe der Dipolmomente der Monosubstitutionsprodukte, so ergibt sich folgendes Bild.

Tabelle 4.

Monosubstitutionsprodukt addiert	Gefundenes Dipolmoment	Berechnetes Dipolmoment	$\Delta\mu$
O_2N⬡ + ⬡NO	0·85	4·6 — 3·1 = 0·9	~ 0
Cl⬡ + ⬡NO	1·84	1·5 — 3·1 = 1·6	~ 0
$(CH_3)_2N$⬡ + ⬡NO	6·76	1·6 + 3·1 = 4·7	~ 2
$(C_2H_5)_2N$⬡ + ⬡NO	7·15	1·8 + 3·1 = 4·9	~ 2·3

Wie man sieht, fügen sich *p*-Nitro-nitrosobenzol und *p*-Chlornitrosobenzol der Additivitätsregel, wobei dahingestellt bleiben möge, ob die kleinen Differenzen zwischen berechneten und gefundenen Werten reell sind. Im Gegensatz dazu sind die gefundenen Werte der Dipolmomente von *p*-Nitroso-dimethylanilin und *p*-Nitrosodiäthylanilin wesentlich größer als die berechneten, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß bei unserer Berechnung der Winkelung keine Rechnung getragen ist, so daß die streng berechneten Werte sicher noch kleiner ausfallen werden als die hier berechneten.

Die Dipolmomente dieser Verbindungen haben also ein reales Inkrement, das größer ist als 2 bzw. 2·3 *D*. Damit ergibt sich eine Analogie zum *p*-Nitro-dimethylanilin[1]), für das ein Dipolmoment-

[1]) E. Hertel und E. Dumont, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 139. Siehe auch den neubestimmten Wert für *p*-Nitro-dimethylanilin bei E. Hertel und H. Lührmann, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 261.

inkrement $\Delta\mu = 6{\cdot}9 - 5{\cdot}2 = 1{\cdot}7\ D$ ermittelt worden ist. Basizitäts- und Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen an den Dimethylanilinderivaten haben ergeben, daß durch eine *p*-ständige Nitrogruppe die Basizität der Dimethylaminogruppe und ihre Additionsfähigkeit gegenüber Methyldonatoren außerordentlich stark herabgesetzt werden, was wir durch die Annahme einer elektrostatischen Deformation der Dimethylaminogruppe deuten. In Analogie hierzu ist zu schließen, daß durch eine *p*-ständige Nitrosogruppe die Basizität der Dimethylaminogruppe ebenfalls stark herabgesetzt wird, und zwar wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht, bis zur völligen Vernichtung der basischen Eigenschaften.

Andererseits hat sich gezeigt, daß durch die Einführung von Gruppen wie $-OH$, $-N(CH_3)_2$ und $-N(C_2H_5)_2$ in die *p*-Stellung des Nitrosobenzols die Nitrosogruppe basische Eigenschaften erlangt. Sie erfährt also gleichfalls eine Verschiebung ihrer elektrischen Ladungsverteilung. Zur Deutung des Verhaltens von *p*-Nitroso-dimethylanilin stellen wir uns vor, daß bei gleichzeitiger Einführung einer NO- und einer $N(CH_3)_2$-Gruppe im Benzolkern eine Verlagerung der elektrischen Ladungen in der Weise stattfindet, daß die negativen Ladungen in der Richtung von der Dimethylaminogruppe weg zur Nitrosogruppe hin verschoben wird.

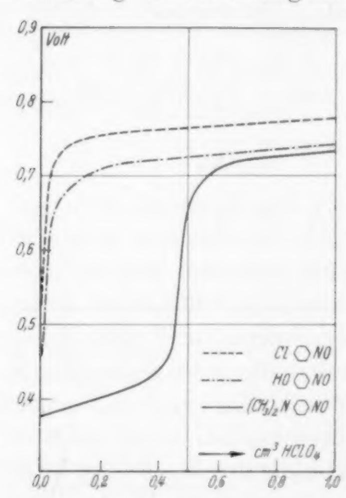


Abb. 9. Titrationskurven von Chlor-nitrosobenzol, Nitrosophenol und *p*-Nitroso-dimethylanilin mit *n*-Überchlorsäure in Eisessig.

Basizitätsmessungen.

Bei dem von E. Hertel und J. Dressel[1]) modifizierten Verfahren Halls[2]), Basizitäten zu bestimmen, werden die basischen Körper in wasserfreiem Eisessig gelöst und mit *n*-Überchlorsäure in Eisessig titriert. In Abb. 9 ist die EMK gemessen in Volt in Abhängigkeit von der cm³-Menge hinzu-

---

[1]) E. Hertel und J. Dressel, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 178.

[2]) Hall und Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 3047 und 3062; **50** (1928) 2367; **52** (1930) 4436.

gegebener n-Überchlorsäure zu Lösungen von einzelnen Nitrosoderivaten aufgetragen.

Es geht daraus hervor, daß das p-Nitroso-dimethylanilin eine sehr starke Base ist, ganz im Gegensatz zum p-Nitro-dimethylanilin[1]), während des p-Nitroso-chlorbenzol überhaupt keine basischen Eigenschaften besitzt und mit der Kurve von reinem Eisessig praktisch zusammenfällt. Das p-Nitrosophenol zeigt zum mindesten, daß es etwas mehr basischen Charakter besitzt als das p-Nitroso-chlorbenzol. Nun ist beim p-Nitrosophenol wieder zu berücksichtigen, daß in einer Lösung nur 20% der Nitrosokomponente wegen der Tautomerie mit Chinonoxim vorhanden ist. Es besteht daher durchaus Grund zur Annahme, daß das p-Nitrosophenol bestimmt stärkere Eigenschaften bei der Titration zeigen würde, wenn es gelänge, das p-Nitrosophenol in reiner Form in Lösung zu erhalten.

Aus diesen Messungen kann man also entnehmen, daß die Nitrosogruppe eine große induktive Wirkung besitzt und infolge dieser durchaus imstande ist, leicht beeinflußbare Gruppen, wie etwa die Dimethylaminogruppe, zu deformieren. Die Nitrosogruppe kann dabei selbst basische Eigenschaften annehmen.

Reaktionsfähigkeitsmessungen durch kathodische Reduktion unterhalb des Wasserstoffabscheidungspotentials.

E. Hertel und A. Lenz[2]) war es gelungen, für die Vorgänge an der Kathode bei der elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitrosokörper ein bestimmtes Maß zu finden, das allen gewöhnlich vorherrschenden Bedingungen Rechnung trug. Die Grundvorstellung war dabei die, daß bei Anlegen einer Spannung, die kleiner ist als die Zersetzungsspannung, an die in eine saure Lösung tauchenden Elektroden sich zunächst atomarer Wasserstoff an der Kathode bildet, wobei sich ein Gleichgewicht zwischen Wasserstoffatomen, Wasserstoffionen und dem Ladungszustand der Kathode einstellt. Durch Diffusion der Wasserstoffatome in die Lösung wird dieses Gleichgewicht gestört, und wir erhalten einen sogenannten Reststrom. Befinden sich außerdem in der Lösung noch Acceptormoleküle, die ihrerseits mit den Wasserstoffatomen zu reagieren vermögen, so werden sie bei der Berührung mit der Kathode deren Oberfläche Wasserstoffatome entreißen können, wodurch das Gleichgewicht erneut ver-

[1]) E. Hertel und J. Dressel, loc. cit. [2]) E. Hertel und A. Lenz, Z. Elektrochem. **45** (1935) 395.

schoben wird. Infolgedessen wird eine weitere Entladung von Wasserstoffionen an der Kathode stattfinden, die die Stromstärke erhöht. In Abhängigkeit von der Geschwindigkeit, mit der die Acceptormoleküle an die Elektrode gelangen, von der Reaktionsfähigkeit dieser Acceptormoleküle, dem Ladungszustand der Elektrode und der Wasserstoffionenkonzentration in der Lösung bildet sich ein stationärer Zustand aus.

Hält man alle Bedingungen konstant und variiert nur den Acceptor, so ist die stationäre Stromstärke ein Maß für die Reaktionsempfindlichkeit der funktionellen Gruppe gegenüber Wasserstoffatomen. Nimmt man als Acceptor Nitrosobenzolderivate und läßt die p-Stellung die Reihe der Substituenten durchlaufen, so stellen die stationären Stromstärken ein Maß für die induktive Wirkung der Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit der Nitrosogruppe dar.

E. Hertel und A. Lenz waren in erster Näherung zu einer Formel gelangt:

$$i = q \cdot F \cdot K \cdot c_A \cdot (1 - e^{-(\varepsilon - \varepsilon_0) F/RT}) + K' \cdot c_A (\varepsilon - \varepsilon_0),$$

wobei

$$K = K'' \cdot e^{-A/RT} \cdot D(1 + \alpha t)$$

ist, die einen befriedigenden Verlauf der gemessenen Stromstärke-Kathodenpotentialkurven wiedergibt. Die Frage nach der Aktivierungswärme konnte aber mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit deswegen nicht eindeutig gelöst werden, weil der Temperaturkoeffizient der Diffusion so groß war, daß man die Temperaturabhängigkeit im wesentlichen auf die Temperaturabhängigkeit des Diffusionsvermögens zurückführen konnte.

Wir wählten daher einen anderen Weg, die Frage zu beantworten, ob die Reaktion der Nitrosobenzolderivate mit atomarem Wasserstoff eine Aktivierungswärme hat. Und zwar ermittelten wir, ob durch die Einwirkung von Licht, das von den Nitrosobenzolmolekülen absorbiert wird, die Reaktion beschleunigt werden kann. Ist dies der Fall, so beweist das, daß im Dunkeln nicht alle an die Kathode gelangenden Acceptormoleküle daselbst zur Reaktion gelangen und daß die Zahl der reaktionsfähigen Moleküle durch die Lichtabsorption vergrößert wird.

Versuchsanordnung. Die Elektrolyse wurde in einem zylindrischen Glasgefäß von 150 cm³ Inhalt durchgeführt, dessen Boden aus einer angeschmolzenen, planparallel-geschliffenen Glasplatte bestand. Das Gefäß befand sich in einem Wasserthermostaten, der das

Gefäß vollkommen im Dunkeln ließ und lediglich unterhalb des Reduktionsgefäßes ein Fenster besaß, durch welches Licht eingestrahlt werden konnte. Die Temperatur im Thermostaten konnte innerhalb von $^1/_{20}$° C konstant gehalten werden.

Anoden- und Kathodenraum waren in der Weise voneinander getrennt, daß der Anodenraum in Form eines kleinen Glasrohres von 10 mm Durchmesser und 70 mm Höhe, welches unten durch ein angeschmolzenes Sinterglasdiaphragma gegen die Lösung abgeschlossen war, in das Reduktionsgefäß hineinhing (Abb. 10).

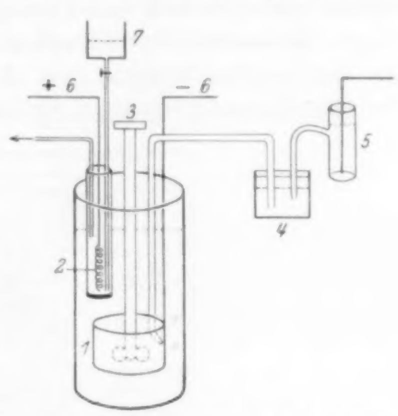


Abb. 10. Anordnung in der elektrolytischen Zelle.
1 Kathode. *2* Anode. *3* Rührer. *4* Zwischengefäß. *5* $^1/_{10}$ norm. Kalomelelektrode. *6* Stromzuleitungen. *7* Niveaugefäß.

Um zu vermeiden, daß die anodischen Elektrolysenprodukte sich anreicherten und infolgedessen durch das Diaphragma in den Kathodenraum hineindiffundierten, wurde dafür gesorgt, daß sich im Anodenraum immer frischer Elektrolyt befand. Das wurde dadurch erreicht, daß während der Elektrolyse durch ein bis auf den Boden des Anodengefäßes reichendes Kapillarrohr ständig frischer Elektrolyt eingeleitet wurde, der sich im Anodengefäß von unten nach oben bewegte und von oben her abgesaugt wurde, so daß das Niveau des Elektrolyten im Anodenraum ständig etwas tiefer lag als im Kathodenraum. Infolge hydrostatischer Druckdifferenz konnte also nur ein Übergang vom Kathodenraum in den Anodenraum stattfinden, während ein Gelangen von Anodenprodukten in den Kathodenraum völlig ausgeschlossen war.

Als Kathode diente ein Platinzylinder mit einem Durchmesser von 40 mm und einer Höhe von 30 mm. Dieser Platinzylinder lag fest an der Wand des Reduktionsgefäßes an. Als Anode diente eine Platinspirale. Als Rührer verwandten wir einen zweiflügeligen Glasrührer, der direkt mit einem Tachometer verbunden war, so daß man alle Rührgeschwindigkeiten bequem verfolgen konnte. Es wurde in allen Fällen mit einer Rührgeschwindigkeit von 600 Umdrehungen pro Minute gearbeitet.

Zur Messung des Kathodenpotentials diente die von LE BLANC[1]) und R. RUSS[2]) entwickelte Versuchsanordnung. Ein Heber, dessen umgebogene Verjüngung direkt an den Platinzylinder stieß, diente als Stromschlüssel zur $^1/_{10}$ norm. Kalomelelektrode. Das Kathodenpotential wurde mit Hilfe der POGGENDORFFschen Kompensationsschaltung durch ein Nadir-Präzisionsnullinstrument von einer Empfindlichkeit von 10^{-7} A gemessen. Die Stromstärke wurde mit einem Milliamperemeter von einem Meßbereich von 1 bis 150 mA und einer Stromempfindlichkeit von 1 mA gemessen. Die Spannung wurde mit einem Mavometer von GOSSEN gemessen, so daß Korrekturen wegen des nur bei der Messung bzw. Ablesung eingeschalteten Voltmeters bei den Stromstärkewerten fortfielen (Abb. 11).

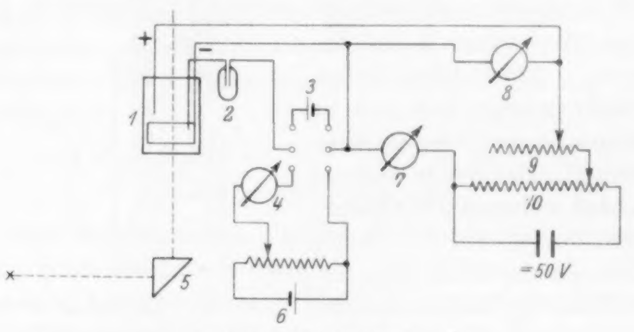


Abb. 11. Schaltschema.

1 elektrolytische Zelle. *2* Kalomelelektrode. *3* Weston-Element. *4* Nullinstrument. *5* Prisma. *6* Akkumulator 2 Volt. *7* Amperemeter 1 bis 150 mA. *8* Voltmeter (Mavometer). *9* Widerstand 10 Ohm. *10* Widerstand 27 Ohm.

Zur Ermittlung des photochemischen Effektes diente eine Wolframpunktlichtlampe als Lichtquelle. Die von dieser punktförmigen Lichtquelle ausgehenden Strahlen wurden durch eine Konvexlinse gesammelt und durch eine zweite Linse so ausgerichtet, daß der Lichtstrahl schwach divergierend in das Reaktionsgefäß einfiel.

Zunächst war versucht worden, mit Kupferelektroden zu arbeiten, die man durch Verkupferung der Platinelektroden sehr schön blank erhalten konnte. Es zeigte sich aber bald, daß die Stromausbeute, die wir mit Hilfe einer Stromstärke-Zeit-Funktion ermittelten, 200% betrug. Wir versuchten daher festzustellen, ob durch Oxydation des

[1]) LE BLANC, Z. physik. Chem. **12** (1893) 333. [2]) R. RUSS, Z. physik. Chem. **44** (1903) 660.

Kupfers an der Elektrode die überschüssigen Prozente geliefert würden. Mit folgendem Versuch gelang es uns, diese Frage zu klären. Wir tauchten ein Kupferblech in eine schwach saure Lösung des Nitroso-chlorbenzols; nach kurzer Zeit war das Kupfer von den sehr reaktionsfähigen Nitrosobenzolmolekülen angegriffen worden und in Lösung gegangen. In der Lösung konnte das Kupfer durch die blaue Färbung seines Ammoniakkomplexes nachgewiesen werden. Da ein anderer Dauerversuch zeigte, daß eine saure alkoholische Lösung von Nitrosobenzolderivaten durch Platin keine Veränderung erfährt, wählten wir von nun an immer blankes Platin als Kathode.

Als Standardlösemittel diente in allen Fällen eine Mischung von 70% Alkohol, 24% H_2O und 6% konzentrierter Schwefelsäure.

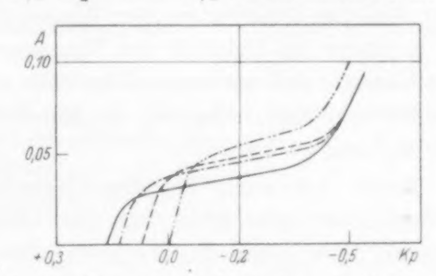


Abb. 12. Stromstärke-Kathodenpotentialkurven.
1 ——— p-Nitrosonitrobenzol; 2 —·—·— p-Chlornitrosobenzol;
3 – – – – Nitrosobenzol und 4 —··—··— p-Nitroso-dimethylanilin.

In der Abb. 12 sind die Kurven der einzelnen Nitrosoderivate mit dem Kathodenpotential bezogen auf die $^1/_{10}$ norm. Kalomelelektrode als Abszisse und der Stromstärke als Ordinate in ein Koordinatensystem eingetragen. Aus dieser Abbildung kann man entnehmen, daß die Reaktionsfähigkeit, die bei Konstanthalten aller Bedingungen ein Maß in der stationären Stromstärke gefunden hatte, beim *p*-Nitroso-dimethylanilin am größten ist, über das Nitrosobenzol und das Nitroso-chlorbenzol zum Nitro-nitrosobenzol absinkt. Der Einfluß der *p*-ständigen Substituenten auf die Reaktivität der Nitrosogruppe ist vollkommen analog dem Einfluß derselben Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit einer *p*-ständigen Dimethylaminogruppe gegenüber Methyldonatoren.

Bezüglich der bei der Reduktion der Nitrosokörper unter gleichen Bedingungen auftretenden Stromstärken finden sich keine prinzipiellen Unterschiede, wenn man die Platinelektroden verkupfert,

jedoch zeigt sich an Platinelektroden ein unterschiedliches Verhalten der ε_0-Werte für die verschiedenen Nitrosokörper, das sich bei Verwendung von verkupferten Elektroden nicht findet[1]). Bemerkenswerterweise erfordert die Reduktion des *p*-Nitroso-dimethylanilins an Platinkathoden den negativsten Wert für ε_0. In der Reihenfolge über das Nitrosobenzol und das Nitroso-chlorbenzol zum Nitronitrosobenzol geht das ε_0 zu positiveren Werten über. Zur Deutung dieses Verhaltens ist vielleicht anzunehmen, daß eine Nitrosogruppe von einer Platinelektrode nur dann Wasserstoffatome wegnehmen kann, wenn sie eine durch den Ladungszustand der Elektrode bedingte Polarität besitzt. Da das Gruppenmoment der Nitrosogruppe von der Dimethylaminogruppe zur Nitrosogruppe abnimmt (siehe S. 323), wäre zu schließen, daß die Polarisation der Wasserstoffatome um so größer sein muß, je größer die Polarität der Nitrosogruppe ist. Während eine Kupferelektrode auf derartige Polaritätserscheinungen der Nitrosogruppe nicht anspricht, scheinen sie gerade an der Platinelektrode eine Bedeutung zu haben.

Gleichzeitig finden wir auch bei der Gegenüberstellung der Stromstärke-Kathodenpotentialkurven für die einzelnen Nitrosoderivate einen neuen Beweis für das Verlustiggehen der basischen Eigenschaften der Dimethylaminogruppe im *p*-Nitroso-dimethylanilin. Würde die Dimethylaminogruppe in *p*-Stellung zur Nitrosogruppe ihre basischen Eigenschaften nicht verlieren, so müßte sie in saurer Lösung Wasserstoffionen anlagern und dann ihren hohen Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit einer *p*-ständigen Acceptorgruppe einbüßen. Die Basizitätsmessungen und die Stromstärke-Kathodenpotentialmessungen zeigen also in diesem Punkte sehr gut übereinstimmende Ergebnisse.

Lassen wir Licht der Wolframpunktlichtlampe in das Reaktionsgefäß einstrahlen, so erhalten wir eine Erhöhung der Stromstärke-Kathodenpotentialkurven. In den Abb. 13, 14, 15 und 16 sind die Kurven für die einzelnen Nitrosoderivate eingezeichnet, wobei die ausgezogene Kurve die im Dunkeln gemachte Aufnahme bedeutet, während die gestrichelt gezeichnete jeweils diejenige darstellt, die unter Einstrahlen von Licht vorgenommen wurde. Die Erhöhung der Stromstärke durch Lichtabsorption ist also darauf zurückzuführen, daß durch Einstrahlen von Licht die Zahl der reaktionsfähigen Mole-

[1]) Siehe E. HERTEL und A. LENZ, loc. cit.

küle erhöht wird. Der Einfluß des Lichtes auf die vier Nitrosoderivate ist allerdings nicht immer der gleiche.

Das von der Wolframpunktlichtlampe ausgesandte Licht durchläuft die Glassysteme der optischen Einrichtung und eine Wasser-

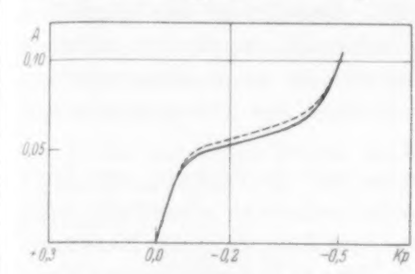


Abb. 13. Stromstärke-Kathodenpotentialkurven.
1 ——— p-Nitroso-dimethylanilin im Dunkeln und
2 - - - - p-Nitroso-dimethylanilin bei Belichtung
($c = n/200$; $t = 30^\circ$ C).

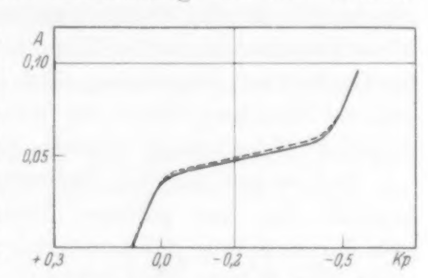


Abb. 14. Stromstärke-Kathodenpotentialkurven.
1 ——— Nitrosobenzol im Dunkeln und
2 - - - - Nitrosobenzol bei Belichtung
($c = n/200$; $t = 30^\circ$ C).

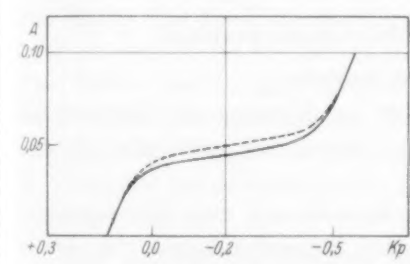


Abb. 15. Stromstärke-Kathodenpotentialkurven.
1 ——— p-Nitroso-chlorbenzol im Dunkeln und
2 - - - - p-Nitroso-chlorbenzol bei Belichtung
($c = n/200$; $t = 30^\circ$ C.)

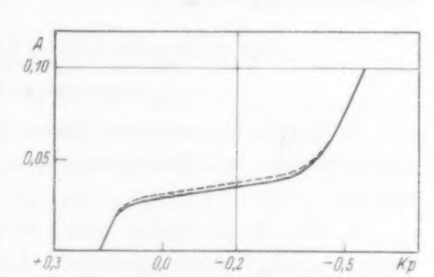


Abb. 16. Stromstärke-Kathodenpotentialkurven.
1 ——— p-Nitro-nitrosobenzol im Dunkeln und
2 - - - - p-Nitro-nitrosobenzol bei Belichtung
($c = n/200$; $t = 30^\circ$ C).

schicht im Thermostaten. Das in das Reaktionssystem eintretende Licht erfährt im Wellenbereich von 3800 bis 7000 Å keine nennenswerte Schwächung durch Absorption.

Das *p*-Nitroso-dimethylanilin zeigt in saurer Lösung kein Absorptionsvermögen für langwelliges Licht. Für die Erhöhung seiner

Reaktionsfähigkeit muß also die zweite Absorptionsbande im Wellenzahlbereich von 20000 bis 30000 cm^{-1} verantwortlich gemacht werden. Beim Nitrosobenzol absorbiert die langwellige Bande im Wellenzahlbereich von 10000 bis 16000 cm^{-1} die aktinische Strahlung, das gleiche gilt für das Chlornitrosobenzol. Dagegen ist die langwellige Absorptionsbande des *p*-Nitro-nitrosobenzols soweit ins ultrarote Spektralbereich verschoben, daß die von ihr zu absorbierende aktinische Strahlung durch die Wasserschicht des Thermostaten eine merkliche Schwächung erfahren hat.

Daß es sich bei den Lichteffekten um die Wirkung von Licht handelt, das vom gelösten Nitrosobenzolderivat absorbiert wird, geht daraus hervor, daß Licht, das vor dem Eintritt in das Reaktionsgefäß eine 30 mm dicke Schicht von einer so konzentrierten Lösung von Dimethylamino-nitrosobenzol passiert hatte, daß alles absorbierbare Licht absorbiert wurde, keinen Einfluß auf die Stromstärke hatte.

Sicher steht bei allen Nitrosoderivaten ein endlicher Wert für die Aktivierungswärme bei der Reaktion der Nitrosogruppe mit atomarem Wasserstoff.

Der elektrochemische Reduktionsmechanismus.

Experimentelle Befunde.

Folgende Experimente kann man zur Klärung des Reduktionsmechanismus bei Bedingungen, unter denen wir arbeiteten, heranziehen.

1. Bei Elektrolysen von Chlornitrosobenzol und Nitroso-nitrobenzol schlägt nach genügend langem Stromdurchgang die Farbe von grün nach gelb um, und bald danach fällt im Falle des Chlornitrosobenzols ein schwach gelb gefärbter Stoff, im Falle des Nitronitrosobenzols ein rötlich gefärbter Körper aus. Filtriert man den ausgefallenen Körper ab, kristallisiert in Benzol um und bestimmt den Schmelzpunkt, so identifiziert man im ersten Falle *p,p'*-Dichlorazoxybenzol (Fp. = 154·5° C), im zweiten *p,p'*-Dinitro-azoxybenzol (Fp. = 192° C).

Eine Wägung der Menge ausgefallenen Azoxybenzols ergab, daß 66% der bei einem vollständigen Umsatz zu erwartenden Menge Azoxybenzol ausgefallen war. Da aber ein Teil des gebildeten Azoxybenzols in Lösung verblieben war, wurde in einem neuen Versuch eine mit Azoxybenzol gesättigte alkoholische Lösung von Chlor-

nitrosobenzol nach den üblichen Bedingungen elektrolysiert. Bestimmte man dann die Menge des ausgefallenen Azoxybenzols quantitativ, so erhielt man bei allen Messungen eine Stoffausbeute von 99% bzw. 100% bzw. 98% an Azoxybenzol, also einen praktisch vollständig verlaufenden Umsatz. Bei der elektrolytischen Reduktion von Nitrosobenzolderivaten erhält man immer eine 100%ige Ausbeute der entsprechenden Azoxybenzole in reiner Form.

2. Es war schon früher bekannt[1]), daß die Reaktion zwischen Chlornitrosobenzol und *p*-Chlorphenylhydroxylamin im Sinne der Gleichung

$$Cl\langle\ \rangle NHOH + ON\langle\ \rangle Cl = Cl\langle\ \rangle \underset{\underset{O}{\parallel}}{N} = N\langle\ \rangle Cl + H_2O$$

quantitativ und ohne Nebenreaktionen verläuft. Wir bestimmten die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante dieser Reaktion. Wir wählten dazu eine spektroskopische Methode, die darin bestand, das Verschwinden der für die Nitrosogruppe charakteristischen langwelligen Bande als Maß für die Abnahme der Chlornitrosobenzolkonzentration und damit für das Fortschreiten der Reaktion anzusehen. Die Aufnahmen wurden im Spektrographen für Chemiker von Zeiß gemacht. Als Platten dienten Agfa-Infrarot-Platten 700 und 750 mμ. Zunächst wurde eine Eichreihe auf der Platte aufgenommen, indem die Absorption einer $^1/_{400}$ norm. *p*-Nitroso-chlorbenzol-Lösung von Alkohol im Balyrohr bei arithmetischer Progression der Schichtdicke photographiert wurde.

Die Auswertung geschah mit einem Spektrallinienphotometer von Zeiß. Es wurde jeweils die Schwärzung der Eichreihe und der Reaktionsreihe bei verschiedenen Wellenlängen aus dem interessierenden Bereich bestimmt. Aus der Schichtdicke und der Konzentration der Eichreihe wurde ein Produkt gebildet, dem wir einen aus der Photometrierung gewonnenen Wert für die Schwärzung zuordneten. Dann wurde diejenige Aufnahme aus der Reaktionsreihe ausgewählt, die die gleiche Schwärzung zeigte, und schließlich die zur Zeit t herrschende Konzentration aus der bekannten Schichtdicke der Reaktionsreihe und dem aus Konzentration und Schichtdicke gebildeten Produkt der Eichreihe ermittelt. In der Tabelle 5 sind

[1]) E. Bamberger und Ed. Renauld, Ber. dtsch. chem. Ges. **30** (1897) 2278.

die entsprechenden Werte zur Bestimmung einer Geschwindigkeitskonstante eingetragen.

Tabelle 5. Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in neutraler alkoholischer Lösung.

Zeit in Minuten	Die zur Zeit t herrschende Nitrosochlorbenzolkonz.	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$
0:00	0·2500	—
0:59	0·2375	0·214
5:04	0·1875	0·253
6:47	0·1750	0·22
8:25	0·1650	0·243
9:49	0·1625	0·22
12:18	0·1500	0·217
13:58	0·1375	0·234
16:56	0·1250	0·235

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion zwischen p-Chlor-nitrosobenzol und p-Chlor-phenylhydroxylamin beträgt also im Mittel 0·23. Gegen Ende der Bestimmung fällt anscheinend die Geschwindigkeitskonstante ab, was aber darauf zurückzuführen ist, daß bei diesen Konzentrationsverhältnissen p, p'-Dichlor-azoxybenzol ausfällt, damit die eingestrahlte Lichtintensität schwächt und die Bestimmung der Konstanten mit Fehlern behaftet.

Da wir ja immer in saurer Lösung bei den Elektrolysen gearbeitet hatten, untersuchten wir, welchen Einfluß die Wasserstoffionenkonzentration auf die Geschwindigkeitskonstante nimmt.

Tabelle 6. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten bei alkoholischen Lösungen mit $p_H = 2$ und $p_H = 1$.

p_H	Zeit in Minuten	Die zur Zeit t herrschende Nitrosochlorbenzolkonz.	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$
2	0	0·2500	
	0:58	0·1625	2·160
	2:07	0·1250	1·91
	3:14	0·1000	1·88
1	0	0·2500	
	1:02	0·1200	4·33

Die berechneten Geschwindigkeitskonstanten verstehen sich bezogen auf einen Umsatz in einer normalen Lösung (Mol/Liter).

Man sieht sofort, daß der katalytische Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Geschwindigkeit der Reaktion:

$$Cl\langle\ \rangle NHOH + ON\langle\ \rangle Cl = Cl\langle\ \rangle \underset{\underset{O}{\|}}{N} = N\langle\ \rangle Cl + H_2O$$

sehr groß ist. Also reagieren unter den bei unseren Versuchen über die elektrochemische Reduktion von Nitrosokörpern herrschenden Bedingungen (Temperatur und Acidität) Phenylhydroxylaminderivate selbst in außerordentlich kleiner Konzentration mit Nitrosobenzolderivaten praktisch momentan.

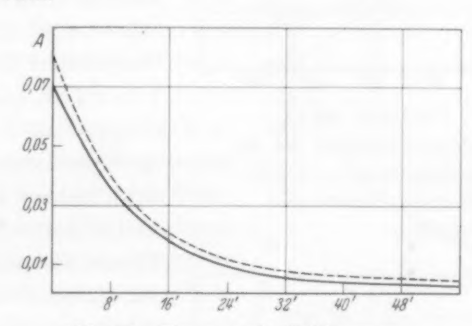


Abb. 17. Stromstärke-Zeitkurven.
1 ——— *p*-Chlornitrosobenzol bei Kathodenpotential = 0·246;
2 - - - - bei Kathodenpotential = 0·390 Volt.

Eine Umlagerung des *p*-Chlorphenylhydroxylamins in *o*-Aminochlorphenol ist hier weder in neutraler noch in saurer Lösung zu erwarten, da nach WOHL[1]) sowie BAMBERGER und RIESING[2]) die Umlagerung von Phenylhydroxylamin in Aminophenol bei gewöhnlicher Temperatur unter Einwirkung wässeriger bzw. alkoholischer Schwefelsäure mehrere Wochen dauert.

3. Nimmt man im Verlauf einer Elektrolyse unter Konstanthalten eines Kathodenpotentials, das unterhalb der Zersetzungsspannung liegt, die Stromstärke als Funktion der Zeit in einem Diagramm auf, so erhält man eine Kurve, die den Eindruck einer logarithmischen Kurve macht. In Abb. 17 sind zwei solcher Kurven dargestellt, die vom *p*-Nitroso-chlorbenzol bei einem Kathodenpotential von 0·246 Volt und einem von 0·390 Volt aufgenommen worden sind

[1]) A. WOHL, Ber. dtsch. chem. Ges. **27** (1894) 1434. [2]) E. BAMBERGER und RIESING, Ber. dtsch. chem. Ges. **34** (1901) 249.

(bezogen auf $^1/_{10}$ norm. Kalomelelektrode). Eine logarithmische Kurve ist auch zu erwarten, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit proportional mit der Konzentration der Nitrosokörper abnimmt und andererseits durch den Stoß der Nitrosoderivate auf die mit Wasserstoffatomen beladene Wand eine unimolekulare Reaktion vorgetäuscht wird. Trägt man den Logarithmus der Stromstärke in Abhängigkeit von der Zeit auf, so erhält man jeweils eine Kurve, die bis zu einem Umsatz von 83% geradlinig verläuft (siehe Abb. 18 und 19). Von da ab erhalten wir allerdings einen Verlauf, der sich asymptotisch einem Grenzwert nähert (in den Abb. 18 und 19 gestrichelt gezeichnet). Dieser Grenzwert entspricht der Stromstärke beim Durchgehen des Reststromes, den man bei Anlegen einer entsprechenden Spannung an die Lösung ohne Acceptor erhält. Wir erklären daher die Abweichung von der Geradlinigkeit der logarithmischen Abhängigkeit der Stromstärke von der Zeit damit, daß nach etwa 80%igem Umsatz die p-Nitroso-chlorbenzolkonzentration soweit gesunken ist, daß in der Zeiteinheit nicht mehr genügend p-Nitroso-chlorbenzolmoleküle an die Kathode gelangen und bereits eine merkliche Diffusion der Wasserstoffatome von der Wand aus in die Lösung stattfindet, die für das Auftreten des Reststromes verantwortlich zu machen ist und die bei höheren Werten für das Kathodenpotential besonders groß wird (siehe Abb. 19). Um den Verlauf desjenigen Anteils der Stromstärke

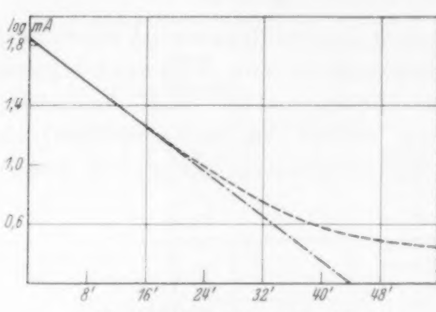


Abb. 18. Funktion: log i/t.
1 ——— p-Chlornitrosobenzol bei Kathodenpotential = 0·246.
2 – – – – Einfluß des Reststromes.
3 –·–·– Korrektion.

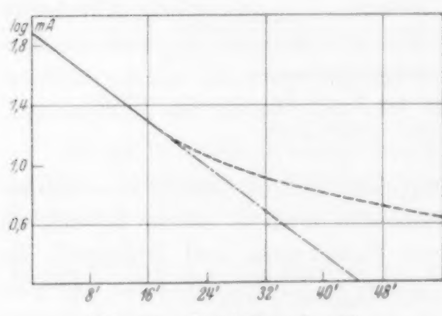


Abb. 19. Funktion: log i/t.
1 ——— p-Chlornitrosobenzol bei Kathodenpotential = 0·390,
2 – – – – Einfluß des Reststromes und
3 –·–·– Korrektion.

Zeit-Funktion zu erfassen, der auf die depolarisierende Wirkung der Nitrosobenzolmoleküle zurückzuführen ist, wurde die anfangs geradlinig verlaufende Kurve weiter als Gerade ausgezogen, auf Stromstärken umgerechnet und in ein Diagramm eingetragen, in welchem die Stromstärke in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt ist (Abb. 20). Nachdem eine solche Kurve den wahren Verlauf einer Elektrolyse aromatischer Nitrosokörper unter Elimination des Einflusses des Reststromes zeigt, kann man sagen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Reduktion gemessen durch die Stromstärke des Depolarisationsstromes bei konstantem Kathodenpotential direkt der herrschenden Konzentration gelöster Nitrosokörper proportional ist.

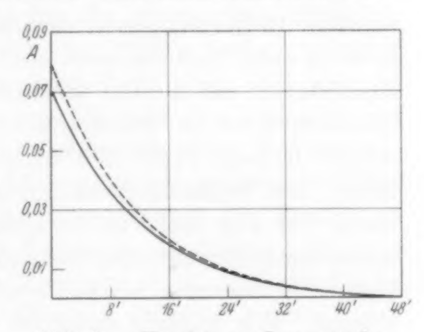


Abb. 20. Korrigierte Stromstärke-Zeitkurve.
1 ——— *p*-Chlornitrosobenzol bei Kathodenpotential = 0·246 und
2 – – – – bei Kathodenpotential = 0·390.

4. Bildet man das Flächenintegral der Kurve des Diagramms 20, so erhält man die Elektrizitätsmenge, die zur Reduktion von einem Mol Nitroso-chlorbenzol erforderlich ist. Zur Überführung eines Mols Nitroso-chlorbenzol in die äquivalente Menge Dichlor-azoxybenzol ($^1/_2$ Mol) bedarf es eines Reduktionsäquivalents. Würde das Reduktionsäquivalent ausschließlich als elektrochemisches Äquivalent geliefert werden, so wären zur Reduktion eines Mols Nitroso-chlorbenzol 96500 Coulomb erforderlich.

Das auf ein Mol Nitroso-chlorbenzol umgerechnete Flächenintegral der korrigierten Stromstärke-Zeit-Kurve (Abb. 20, Kathodenpotential = 0·246) ist aber kleiner als eine Äquivalentladung, nämlich es genügen nur 0·80 Stromäquivalente, um 1 Stoffäquivalent Nitrosochlorbenzol umzusetzen. Beim Kathodenpotential = 0·390 ergibt das Flächenintegral der Kurve das Verhältnis von 0·91 Stromäquivalente zu 1·0 Stoffäquivalent. Dieses größere Verhältnis beim Kathodenpotential = 0·390 kommt dadurch zustande, daß wir uns bei der Aufnahme der Kurve aus Abb. 20 schon sehr nahe am Abscheidungspotential des Wasserstoffs befinden. Obwohl diese Versuche sehr oft wiederholt wurden, wobei besonders auf eine gute Umspülung der

Anode geachtet wurde, um peinlichst eine Diffusion eventuell entstandener Oxydationsprodukte in den Kathodenraum zu vermeiden, kamen wir immer wieder zu demselben Ergebnis, daß die Strommenge nach einem ungefähr 40 Minuten langem Umsatz 81 % des theoretisch zu erwartenden Wertes betrug. Wir hatten auch noch an Stelle des Amperemeters ein *Cu*-Coulombmeter eingeschaltet, ohne irgend etwas anderes zu erfahren. Die elektroreduktive Überführung von *p*-Nitroso-chlorbenzol in *p,p'*-Dichlor-azoxybenzol liefert eine Stromausbeute von 125 %.

5. Da wir mit einer *Pt*-Elektrode arbeiteten, die nicht durch ionoides In-Lösung-gehen reduzierend wirken konnte, lag die Vermutung nahe, daß die nicht elektrochemisch gelieferten Reduktionsäquivalente, auf die der Überschuß der Stromausbeute über 100 % zurückzuführen ist, durch eine oxydative Veränderung des Lösungsmittels bedingt sind. Wir nahmen an, daß sich Aldehyd gebildet hätte. Die bekannte Reaktion auf Aldehyd mit fuchsinschwefliger Säure war hier nicht zu verwenden, besonders, da es uns auf eine quantitative Bestimmung des entstandenen Oxydationsproduktes ankam. Der benutzte Alkohol erwies sich im Blindversuch immer als störend. Wir wählten daher die quantitative Aldehydbestimmungsmethode von M. Ripper[1]), die von O. v. Fürth und D. Charnas[2]) auf ihre Genauigkeit untersucht worden war. Man versetzt die Lösung, in der der Aldehyd erwartet wird, mit einer bestimmten Bisulfitmenge, die vom Aldehyd angelagert wird. Der Überschuß wird dann mit $^1/_{10}$ norm. Jodlösung zurücktitriert. Obwohl bei den maximal zu erwartenden Aldehydmengen und den vorliegenden Verdünnungen diese Methode nach O. v. Fürth und D. Charnas nur noch eine beschränkte Genauigkeit besitzt (etwa 80 %), so verblieben wir doch bei ihr, da sich bei allen anderen Methoden immer wieder irgendwelche Störungen zeigten. Wir gingen dabei folgendermaßen vor. Die nach der Elektrolyse abgesaugte Lösung wurde mit reinem destilliertem Wasser auf 250 cm³ verdünnt, wobei die allergrößte Menge des entstandenen und in Lösung verbliebenen Azoxybenzols ausfiel. Dieses wurde abfiltriert und das Filtrat mit 5 cm³ einer eingestellten $^1/_{10}$ norm. $NaHSO_3$-Lösung versetzt. Nach 3- bis 4stündigem Stehen wurde mit $^1/_{10}$ norm. Jodlösung zurücktitriert. Es ergaben

[1]) M. Ripper, Mh. Chem. **21** (1900) 1079. [2]) O. v. Fürth und D. Charnas, Biochem. Z. **26** (1910) 207.

sich dabei in drei Meßreihen folgende Werte für die Menge des angelagerten Bisulfits: 1. 0·9 cm³, 2. 1·0 cm³ und 3. 1·1 cm³.

In einem Blindversuch mit unserer Standardlösung, in welcher zunächst Azoxybenzol warm gelöst worden war und mit Wasser auf 250 cm³ aufgefüllt wurde, wobei fast alles Azoxybenzol wieder ausfiel, das wir abfiltrierten, versetzten wir diese Lösung mit 5 cm³ der $NaHSO_3$-Lösung und titrierten dann nach 3- bis 4stündigem Stehen zurück. Es zeigte sich, daß das noch in sehr geringen Mengen in Lösung gebliebene Azoxybenzol 0·3 cm³ $NaHSO_3$ zu addieren imstande war. Zieht man diese 0·3 cm³ von den erhaltenen 0·9 bzw. 1·0 bzw. 1·1 cm³ ab und berechnet daraus die entstandene Aldehydmenge, so ergibt sich für 1. 0·0007 g, 2. 0·0008 g und 3. 0·0009 g Acetaldehyd. Der Mittelwert entspräche dann etwa 40% der zu erwartenden maximalen Aldehydmenge. Es geht also eindeutig aus diesen Versuchen hervor, daß die nicht elektrochemischen Reduktionsäquivalente durch Oxydation des Lösungsmittels geliefert werden. 40% treten in Form eines Stoffes auf (Acetaldehyd), der Bisulfit zu binden vermag. Die noch fehlenden Reduktionsäquivalente könnten ebenfalls vom Lösungsmittel durch Übergang in ein anderes Reaktionsprodukt (etwa zweiwertiger Alkohol) geliefert werden, das Bisulfit nicht zu binden vermag. Das Lösungsmittel beteiligt sich an der Reaktion durch Lieferung von Reduktionsäquivalenten.

Deutung der Versuchsergebnisse.

Deutet man aus diesen Experimenten den Reduktionsmechanismus, so kommt man etwa zu folgendem Bild, das mit allen experimentell gewonnenen Tatsachen im Einklang steht.

Durch das konstant gehaltene Kathodenpotential wird der Ladungszustand und damit die Wasserstoffatomkonzentration auf der Kathode praktisch konstant gehalten. Infolge der Rührung und der Diffusion ist die Zahl der in der Zeiteinheit auf die Kathode auftreffenden Nitrosobenzolmoleküle proportional der Konzentration im Innern der Lösung. Der Primärvorgang an der Kathode besteht in der Aufnahme eines Wasserstoffatoms seitens der Nitrosogruppe. Die Geschwindigkeit dieses Vorganges, der als pseudomonomolekulare Reaktion verläuft, ist bestimmend für die Geschwindigkeit der ganzen Reaktion. Durch die Addition eines Wasserstoffatoms, dessen Ersatz die Entladung eines Wasserstoffions, also die Inanspruchnahme einer elektrischen Elementarladung erfordert, wird zunächst ein Radikal

gebildet, das sich durch Aufnahme eines weiteren Wasserstoffatoms zum Phenylhydroxylamin stabilisiert. Bietet sich innerhalb der Verweilzeit des Radikals an der Kathode Gelegenheit zur Aufnahme eines zweiten Wasserstoffatoms von der Kathodenoberfläche, so bildet sich das Phenylhydroxylamin ohne Inanspruchnahme des Lösungsmittels unter Beanspruchung einer elektrischen Elementarladung. Reagiert das primär gebildete Radikal nicht während seiner Verweilzeit an der Kathode mit einem zweiten Wasserstoffatom, so gelangt es als Radikal in das Innere der Lösung und greift dort Lösungsmittelmoleküle oxydierend an.

Durch Abgabe eines Wasserstoffatoms wird ein angegriffenes Lösungsmittelmolekül selbst zum Radikal, das im Lauf der Zeit etwa durch Reaktion mit einem zweiten Radikal zum Oxydationsprodukt des Lösungsmittels wird.

Als eine dritte nebenherlaufende Sekundärreaktion besteht die Möglichkeit, daß zwei durch Anlagerung eines Wasserstoffatoms an die Nitrosogruppe gebildeten Radikale zusammentreffen und unter Dimerisation ein Azoxybenzol liefern.

Die in den beiden zuerst genannten Sekundärreaktionen entstandenen Phenylhydroxylamine reagieren schließlich noch tertiär mit Nitrosobenzolmolekülen unter Kondensation zu Azoxybenzol, wobei diese Reaktion eine große Beschleunigung durch die in der Lösung vorhandenen Wasserstoffionen erfährt.

Zwischen den einzelnen Arten der Sekundärvorgänge, die die Reaktionsmöglichkeiten des Radikals erfassen, besteht eine statistische Wahrscheinlichkeit, die von den äußeren Bedingungen, wie etwa dem eingestellten Kathodenpotential, der Temperatur, der Diffusion der Rührgeschwindigkeit usw. abhängt. Wir kommen also zu folgendem Schema für den Reaktionsmechanismus:

1. $Cl\langle\quad\rangle NO + H = Cl\langle\quad\rangle NOH.$

1*. $H^{+} + \ominus = H$ [1]).

2a. $Cl\langle\quad\rangle NOH + H = Cl\langle\quad\rangle NHOH.$

2a*. $H^{+} + \ominus = H.$

2b. $Cl\langle\quad\rangle NOH + \mathrm{Molekül}_{\mathrm{Lös.}} = Cl\langle\quad\rangle NHOH + R_{\mathrm{Lös.}}.$

2b*. $2\,R_{\mathrm{Lös.}}$ stabilisieren sich zu einem $\mathrm{Molekül}_{\mathrm{oxyd.}}$.

---

[1]) Die mit * versehenen Reaktionen bedeuten Nachfolgereaktionen.

2c. $$Cl\langle\quad\rangle NOH + HON\langle\quad\rangle Cl = Cl\langle\quad\rangle \underset{\underset{O}{|}}{N} = N\langle\quad\rangle Cl + H_2O.$$

3. $$Cl\langle\quad\rangle NHOH + ON\langle\quad\rangle Cl = Cl\langle\quad\rangle \underset{\underset{O}{\|}}{N} = N\langle\quad\rangle Cl + H_2O.$$

Unabhängig von dem Weg, über den die Reduktion läuft [(2a) bzw. (2b) bzw. (2c)], erhalten wir quantitative Bildung von $^1/_2$ Mol Azoxybenzol aus einem Mol Nitrosobenzol. Würde die Reaktion nur über die Sekundärrektion (2a) verlaufen, so würde die Reduktion von einem Mol Nitrosobenzol 1 elektrochemisches Äquivalent erfordern, die Stromausbeute wäre 100%. Das gleiche gilt, wenn wir annehmen würden, daß die Reaktion nur über die Sekundärreaktion (2c) gehen würde. Würde dagegen die Reaktion nur über den Sekundärvorgang (2b) verlaufen, so würde zur Reduktion von 1 Mol Nitrosobenzol $^1/_2$ elektrochemisches Äquivalent ausreichen, die Stromausbeute wäre dann 200%. In allen drei Fällen ist die Stromausbeute bezogen auf die Verhältnisse:

1. Ein elektrochemisches Äquivalent liefert ein Reduktionsäquivalent.
2. Ein Reduktionsäquivalent + 1 Mol Nitroso-chlorbenzol liefert ein halbes Mol Dichlor-azoxybenzol.

Ist die Stromausbeute größer als 100%, so bedeutet das, daß im Verlauf des Reaktionsgeschehens außer dem elektrochemischen Reduktionsäquivalent noch andere reduzierende Einflüsse wirksam sind.

Da wir eine Stromausbeute von 125% finden, laufen alle drei Sekundärreaktionen nebeneinander. Arbeitet man mit einer verkupferten Kathode, so ist die Stromausbeute noch größer, was aber darauf zurückzuführen ist, daß Kupfer Nitrosobenzolderivate reduzierend anzugreifen vermag.

Diskussion der Ergebnisse.

Die Nitrosogruppe ist eine ungesättigte, polare, chromophore, photoaktive Gruppe von ausgesprochener Reaktionsfähigkeit, derzufolge sie Anlagerungsreaktionen und Umsetzungen eingehen kann. An Benzol gebunden erweist sie sich leicht deformierbar durch induktive Wirkung von Substituenten. Bezüglich ihrer Wirkung auf alle von uns untersuchten Eigenschaften der Nitrosogruppe lassen sich die *p*-Substituenten in die gleiche Reihenfolge einordnen:

NO_2, Halogen, H, OH, $N(CH_3)_2$, $N(C_2H_5)_2$.

Gemäß dieser Reihenfolge nimmt die Asymmetrie der elektrischen Ladungsverteilung der Nitrosogruppe zu, so daß beim *p*-Nitrosodimethylanilin das gemessene Dipolmoment um $\sim 2{\cdot}5\,D$ größer ist als das, welches sich aus der vektoriellen Addition der konventionellen Gruppenmomente errechnen läßt. Das Eigenmoment der Nitrosogruppe variiert von ~ 3 bis $\sim 4\,D$ (Elektrovariabilität). Mit zunehmendem Eigenmoment nimmt die Basizität der Nitrosogruppe zu; beim *p*-Nitrosophenol ist basischer Charakter bereits nachzuweisen, während *p*-Nitroso-dimethylanilin eine Basizität von der Größenordnung des Dimethylanilins hat.

Symbat mit der Zunahme der Basizität geht die Zunahme der Reaktionsfähigkeit mit Wasserstoffatomen und damit die Reduzierbarkeit.

In der genannten Reihenfolge wirken die Substituenten violettverschiebend auf die beiden für die chromophore Nitrosogruppe charakteristischen Absorptionsgebiete, deren Maxima im langwelligen Spektralbereich von 12000 bis 16000 cm^{-1}, im kurzwelligen von 35000 bis 39000 cm^{-1} wandern. Mit zunehmender Polarität der Nitrosogruppe verschieben sich die für sie geltenden Absorptionsgebiete zu kürzeren Wellenlängen.

Die induktive Wirksamkeit der Nitrosogruppe ist analog der der Nitrogruppe. Sie äußert sich in einer Verlagerung der elektrischen Ladungsverteilung im Benzolkern und im *p*-Substituenten; z. B. wird das Dipolmoment der Dimethylaminogruppe um $\sim 1\,D$ vergrößert. Dies kann sich im *p*-Substituenten in einer erheblichen Verkleinerung der Basizität auswirken, so daß die Dimethylaminogruppe im *p*-Nitrosodimethylanilin keine Fähigkeit mehr zur Addition von Wasserstoffionen besitzt.

Die Absorptionsgebiete des chromophoren Benzolkerns werden vergrößert und zu längeren Wellen verschoben.

Die Nitrosogruppe ist also eine polare, chromophore Gruppe mit großer Chromo- und Elektrovariabilität und erweist sich hinsichtlich ihrer chromolatorischen und elektrostatischen Wirksamkeit als kräftiger Variator.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Überlassung von Apparaten, der Justus-Liebig-Gesellschaft für die Gewährung einer Studienbeihilfe bestens gedankt.

Danzig-Langfuhr, Physikalisch-chemisches Institut der Techn. Hochschule.

Dipolmomentmessungen an freien Radikalen.

Von

G. Karagunis und Th. Jannakopoulos.

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 1. 8. 40.)

1. Es wird eine Anordnung zur Messung der Dipolmomente von freien Radikalen in Lösung nach der Methode der Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation beschrieben.

2. Die freien Radikale haben kein Dipolmoment, was im Sinne der Mesomerie diskutiert wird.

3. Es werden aus Analogiegründen einige Schlußfolgerungen für die Stereochemie des dreiwertigen Stickstoffes gezogen.

Vor einigen Jahren hatten wir gezeigt [1]), daß bei der Einwirkung von Halogen auf das asymmetrische freie Radikal Phenyl-biphenyl-α-naphthylmethyl unter gleichzeitigem Bestrahlen mit zirkular polarisiertem Licht einer Wellenlänge, die vom Radikal absorbiert wird, optische Aktivität auftritt. Der Befund wurde durch die Annahme gedeutet, daß dieses asymmetrische Arylradikal die Form einer mehr oder minder flachen Pyramide hat und folglich aus einer Mischung zweier Antipoden bestehen muß, welche mit dem Halogen unter dem Einfluß des zirkular polarisierten Lichtes ungleich rasch reagieren [2]).

T. Davis und R. Heggie [3]) haben gezeigt, daß auch bei der Einwirkung von Halogen auf Trinitrostilben, welches mit zirkular polarisiertem Licht bestrahlt wird, optische Aktivität auftritt. Diese Reaktion ist der oben erwähnten sehr ähnlich, wenn man bedenkt, daß die Anregung des Trinitrostilbens durch Lichtabsoption sehr wahrscheinlich in einer „Aufspaltung der Doppelbindung", ähnlich der Lichtanregung der Fumar- und Maleinsäure [4]), besteht. Durch die Sprengung der Doppelbindung ist die ebene Anordnung aufgehoben und das gebildete „Biradikal" kann in enantiomorphen Formen auf-

---

[1]) G. Karagunis und G. Drikos, Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 428. [2]) Vgl. W. Kuhn und E. Knopf, Z. physik. Chem. (B) **7** (1930) 292. [3]) T. Davis und R. Heggie, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 377. [4]) A. R Olson, Trans. Faraday Soc. **27** (1931) 69. R. Mulliken, Physic. Rev. **41** (1932) 75.

treten, welche dann unter der Einwirkung des zirkular polarisierten Lichtes ungleich rasch mit dem Halogen reagieren.

Andererseits verlangt die von E. Hückel[1]) auf breiter quantenmechanischer Basis aufgestellte Theorie der ungesättigten und aromatischen Verbindungen, daß die freien Radikale eben gebaut sein sollen. Die Spaltung des Hexaphenyläthans in Triphenylmethyl wird demnach durch den energieliefernden Vorgang der Aufrichtung der Valenzen am C-Atom des Methyls verursacht, wobei das gebildete, einsame Elektron nicht mehr am C-Atom lokalisiert ist, sondern durch den elektromeren Effekt[2]) mit den Elektronen der Phenylkerne in Wechselwirkung tritt und seine Ladungswolke gleichmäßig über das ganze Radikalmolekül ausbreitet.

Die Deutung der beobachteten optischen Aktivität bei den oben erwähnten Reaktionen steht jedoch, worauf schon damals hingewiesen wurde, nicht in Widerspruch zu der Forderung der Hückelschen Theorie, falls das C-Atom durch die von den Phenylkernen gebildete Ebene, ähnlich dem N-Atom im Ammoniakmolekül[4]), hindurchschwingt[3]). Es wäre aber auch an die Möglichkeit zu denken, daß die pyramidale Form eine mögliche, extreme Reaktionsformel darstellt, die erst durch die Einwirkung des Lichtes geschaffen wird. Die Atome eines im Grundzustand eben gebauten Radikalmoleküls könnten durch die Lichtanregung aus der Ebene herausgedrängt werden. Ein Beispiel einer konfigurativen Wirkung des Lichtes hätte man in dem von Borghijs[5]) beobachteten Kristallisationsvorgang von $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, das bei Bestrahlung mit zirkular polarisiertem Licht in optisch aktiven Kristallen ausfällt.

Um weitere Aufschlüsse über das gestellte Problem zu erhalten und speziell etwas über den Sitz des einsamen Radikalelektrons zu erfahren, haben wir Dipolmessungen an symmetrischen Radikalen wie Hexaphenyläthan $\rightleftarrows$ Triphenylmethyl und Tribiphenylmethyl ausgeführt. Das Hexaphenyläthan ist bei den angewandten Temperaturen und Verdünnungen bis zu 10% dissoziiert. Das Tribiphenylmethyl tritt nur monomer auf.

[1]) E. Hückel, Z. Physik **83** (1933) 632. Z. Elektrochem. **43** (1937) 752.
[2]) B. Eistert, Tautomerie und Mesomerie, Auflg. 1938, S. 146. [3]) Eine bereits eingeleitete Untersuchung der Raman-Spektren der freien Radikale soll das etwaige Vorhandensein einer solchen Schwingung nachweisen. [4]) E. F. Barker, Physic. Rev. **33** (1929) 684. [5]) Borghijs, Natuurwetenschappelijk Tijdschrift **19** (1937) 115.

Falls das einsame Elektron am C-Atom etwa an der Ecke eines Tetraeders lokalisiert wäre, müßte man ein ziemlich hohes Dipolmoment erwarten. Dagegen wird das Dipolmoment des freien Radikals null sein, falls die Ladungswolke des einsamen Elektrons sich gleichmäßig über das ganze Molekül verteilt, was nach E. HÜCKEL[1]) zwangsläufig mit dem Übergang der aromatischen Substituenten in die ebene Anordnung verknüpft ist.

Apparatur und Arbeitsweise[2]).

Da die freien Radikale besonders luftempfindliche Stoffe sind, mußte ihre Herstellung sowie die Messung der Dielektrizitätskonstanten und Dichten ihrer Lösungen unter Luftabschluß vorgenommen werden. Die hierzu benutzte Apparatur ist aus Abb. 1 ersichtlich. Sie erlaubt das Arbeiten unter Luftabschluß in solcher

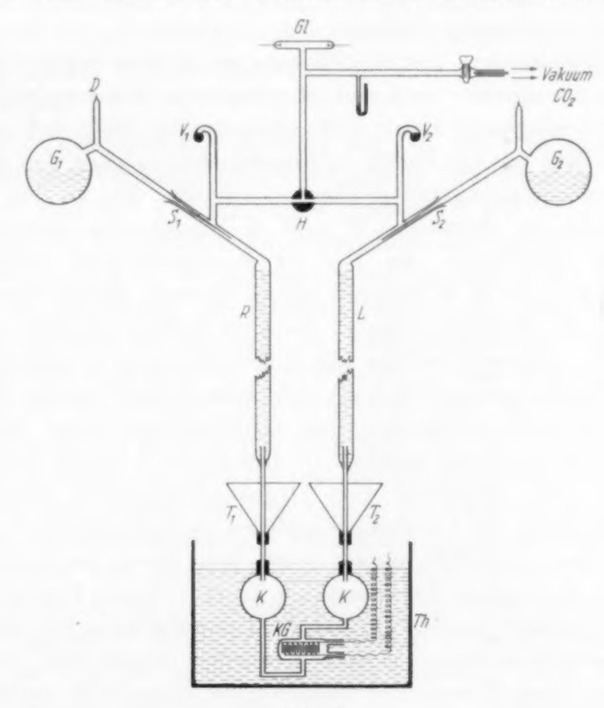


Abb. 1.

[1]) E. HÜCKEL, Z. Elektrochem. **43** (1937) 832. [2]) Vgl. KARAGUNIS, DRIKOS und JANNAKOPOULOS, Praktika **12** (1937) 328. Die dort beschriebene Anordnung ist wesentlich abgeändert.

Weise, daß die Radikallösung nirgends mit Hahnfett in Berührung kommt.

Das Gefäß *KG* enthält den Meßkondensator, welcher aus je zwei Reihen von Kupferplättchen besteht, die in einem Abstand von weniger als 0·5 mm einander gegenüberstehen. Die Kupferplättchen sind erst versilbert und dann vergoldet worden. Zwei an den Enden hartgelötete Platindrähte sind durch das Gefäß hindurchgeschmolzen und dienen als Zuleitung. Das Kondensatorgefäß hat ein Volumen von 35 cm³ bei einer Leerkapazität von 177·2 cm. Dieser Wert sowie seine Änderung mit der Temperatur wurde durch Anwendung von reinstem Benzol als Eichsubstanz unter Zugrundelegung einer temperaturunabhängigen Molekularpolarisation von 26·58 bestimmt[1]. Für die erforderlichen Dichten wurden die Werte von ESTERMANN[2] eingesetzt.

Die Radikallösung befindet sich im Gefäß G_1, welches um den Schliff S_1 drehbar ist. Der Schliffkonus ist zu einer Spitze verlängert, die schwach vorgeritzt wird und im geeigneten Moment durch Fallenlassen der Schlagkugel V mit Hilfe eines starken Magneten gebrochen wird. Ähnlich ist das Gefäß G_2 angebracht, welches das zum Verdünnen nötige Lösungsmittel (Benzol) enthält. Die an den Schliffen angeschmolzenen Büretten R und L tragen am unteren Ende zwei feine Kapillaren, die mit DE KOTENSKY-Kitt luftdicht angekittet sind. Diese Kapillaren ragen bis zum Beginn der unteren Striche in die Büretten hinein. Sie sind außen von zwei Trichtern T_1 und T_2 umgeben, welche mit Kältemischung ausgefüllt werden können. Dieses System dient als „fettfreier Hahn" bei der Entnahme eines bestimmten Volumens der Radikallösung bzw. des reinen Lösungsmittels aus den Büretten[3]. Der Hahn H ist ein Dreiweghahn und dient zum Ausgleich von Druckunterschieden zwischen den beiden Schenkeln des Kondensatorgefäßes nach jeweiligem Verdünnen. Das Kondensatorgefäß taucht samt den daran angeschmolzenen Kugeln K, K in einen Thermostaten *Th* ein, dessen Temperatur von 8° bis 40° variiert werden kann. Die Temperaturen, bei welchen die Dielektrizitätskonstanten gemessen wurden, waren 8·0°, 15·0°, 22°, 35°. Eine tiefere Temperatur konnte nicht angewandt werden wegen des Gefrierpunktes des Benzols, eine höhere als 35° wiederum nicht,

[1]) A. PARTS, Z. physik Chem. (B) **4** (1929) 227. [2]) ESTERMANN, Z. physik. Chem. (B) **1** (1928) 140. [3]) Vgl. das Absperren von Apparaturteilen durch Zufrieren von Gasen in engen Kapillaren in den Arbeiten von BODENSTEIN.

weil wir eine etwaige thermische Veränderung des Radikals vermeiden mußten. Wir haben große Sorgfalt auf die Bestimmung der DK und Dichtewerte angewandt, um dadurch die vom engen Temperaturbereich herrührende Unsicherheit in der Auswertung der Dipolmomente möglichst zu kompensieren. Der Meßkondensator war an eine Apparatur zur Messung der DK nach der Schwebungsmethode angeschlossen. Eine genauere Beschreibung derselben erübrigt sich, da sie mehrmals in der Literatur beschrieben ist[1]). Als Vergleichskondensator diente ein Normalkondensator von Spindler und Hoyer.

Es erwies sich vorteilhafter, im Vakuum zu arbeiten, als in irgendeiner indifferenten Gasatmosphäre. So umgeht man die Schwierigkeiten der Befreiung der Gase von Sauerstoffspuren und ein etwaiges Verbleiben von Gasbläschen zwischen den engen Plattenbelegungen des Meßkondensators. Für die Schliffe und Hähne wurde ein sehr hartes Ramsay-Fett benutzt, das in den Benzoldämpfen nicht zerfloß.

Die Arbeitsweise zur Messung der DK bei verschiedenen Temperaturen und Verdünnungen war folgende: Nachdem die Apparatur evakuiert und mit CO_2 mehrmals ausgespült wurde, wurde in die Trichtertasche T_1 Kältemischung eingefüllt, die Spitze des Gefäßes G_1 durch Betätigung der Schlagkugel gebrochen und durch Drehen desselben um den Schliff die Radikallösung in die Meßbürette R eingelassen. Sobald die Lösung in das kalte Kapillarrohr hineinkommt, friert sie fest, wodurch ein Weiterfließen in das Kondensatorgefäß, während die Bürette sich füllt, verhindert wird. Nachdem der Stand der Lösung in der Bürette sich eingestellt hat und abgelesen worden ist, wird die Kältemischung von der Trichtertasche entfernt und durch warmes Wasser ersetzt; dadurch taut in der Kapillare die Lösung auf und läßt die darüberstehende Flüssigkeit in das Kondensatorgefäß hineinfließen. Der Endstand der Radikallösung in der Bürette ist durch den Strich, bis zu welchem das Kapillarrohr in die Bürette hineinragt, bestimmt. Auf diese Weise kommt in das Kondensatorgefäß ein bis auf 0·03 cm³ genau bekanntes Volumen (etwa 35 cm³) der Ausgangslösung des Radikals, was für die darauffolgenden Verdünnungen von Wichtigkeit ist. Über die Konzentration dieser Ausgangslösung siehe weiter unten.

[1]) K. L. Wolf und Gross, Z. physik. Chem. (B) **14** (1931) 305.

Dann wird die Kapazität des Meßkondensators bei den oben genannten Temperaturen 8°, 15°, 22° und 35° bestimmt. Bei der Durchführung der Messungen werden beide Kapillaren verschlossen gehalten, wodurch der Raum des Meßkondensators abgesperrt wird und so Konzentrationsverschiebungen durch Kondensation oder Verdampfung vermieden werden.

Ist eine Meßreihe bei der Anfangskonzentration beendet, dann geht man zur nächstkleineren Konzentration über, indem man aus dem Gefäß G_2 reines Benzol in die Bürette L bringt und aus dieser in der oben geschilderten Weise ein bestimmtes Volumen in das Kondensatorgefäß fließen läßt. Zum Rühren erwärmt man schwach und kühlt abwechselnd die Glaskugeln K, K, wodurch Dampfdruckunterschiede entstehen und die Flüssigkeit durch das Steigen und Sichsenken in den Kugeln durchgerührt und homogen wird. Dann schreitet man zu der DK-Messung der auf diese Weise hergestellten verdünnteren Lösungen. Wir sind so verfahren für den Molenbruchbereich von 0·005 bis 0·020. Alle Operationen fanden im verdunkelten Zimmer statt. Die DK-Werte erweisen sich bis zum Molenbruch 0·02 als linear abhängig von der Konzentration. Die Werte wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate unter Erteilung eines Gewichtes, das der Konzentration proportional ist, ausgeglichen.

Die Dichtemessungen.

Die experimentelle Ermittlung der Dichten von Radikallösungen verschiedener Konzentration bei verschiedenen Temperaturen bereitete uns zunächst Schwierigkeiten. Nach einigen Versuchen[1]) fanden wir, daß die unten beschriebene Schwebemethode schnell arbeitet und recht genaue Resultate liefert.

Wir haben kleine, hohle, birnenförmige Glasschwimmer (Maximaldurchmesser 4 bis 5 mm) geblasen, welche mit verschieden gefärbten Flüssigkeiten halb gefüllt und zugeschmolzen wurden. Volumen und Gewicht der Glasschwimmer war derartig, daß ihr spez. Gewicht sich gleichmäßig verteilte in dem Dichtegebiet zwischen der leichtesten (kleine Konzentration, hohe Temperatur) und der schwersten (große Konzentration, tiefe Temperatur) Lösung, d. i. zwischen den Dichten 0·9200 und 0·8500. Um dieses zu erreichen, war es nötig, etwa 50 solcher Glasschwimmer herzustellen, aus welchen dann 13 aus-

[1]) Vgl. die bereits zitierte Mitteilung Praktika **12** (1937) 328.

gesucht wurden, welche die geeigneten Dichtewerte besaßen. Die genauen spez. Gewichte der Glasschwimmer wurden mit Hilfe von reinstem Benzol als Eichflüssigkeit in folgender Weise gefunden, die im Prinzip auch die Methode der Dichtebestimmung der Radikallösungen ist. Steigert man die Temperatur der Eichflüssigkeit, in welcher sich die Glasschwimmer befinden, langsam von 8° bis auf 40°, so ändert sich die Dichte der Flüssigkeit, und die Glasschwimmer kommen sukzessive in der Reihenfolge ihrer spez. Gewichte erst zum Schweben, um dann zu Boden zu sinken. Es werden hierbei die Temperaturen genau ermittelt, bei welchem die einzelnen Glasschwimmer schweben, d. h. bei welchen ihr spez. Gewicht gleich der Dichte der Eichflüssigkeit wird. Für die Dichten des Benzols bei den verschiedenen Temperaturen wurden die Werte von ESTERMANN[1]) angenommen. Das Temperaturintervall, zwischen dem ein Glasschwimmer vom Schwimmen über den Schwebezustand zum Sinken kommt, ist weniger als 0·1°, so daß die Ermittlung seines Dichtewertes durch Mittelnahme aus mehreren Versuchen, bei welchen der Schwebezustand einmal durch Erwärmen der Flüssigkeit, das andere Mal durch Abkühlen erreicht wird, mit einer Genauigkeit von weniger als 5 Einheiten in der 5. Dezimale möglich ist.

Tabelle 1 zeigt die spez. Gewichte der benutzten Glasschwimmer.

Tabelle 1.

Nummer des Glasschwimmers	Dichte	Nummer des Glasschwimmers	Dichte
1	0·9175[2])	7	0·88814
2	0·90233	8	0·88636
3	0·89873	9	0·88385
4	0·89361	10	0·88082
5	0·89125	11	0·87232
6	0·89088	12	0·86635
		13	0·85731

Die Bestimmung der Dichten der Radikallösungen geschah in einer in Abb. 2 skizzierten Anordnung. Sie besteht aus zwei Kolben G_1 und G_2[3]), welche die Radikallösung bzw. das reine Lösungsmittel enthalten. Sie sind durch Schliffe mit zwei Büretten R und L verbunden, die am unteren Ende zwei Kapillarröhren tragen, ähnlich

[1]) ESTERMANN, loc. cit. [2]) Ermittelt mit Wasser-Alkoholmischung als Eichflüssigkeit. [3]) Der obere Teil der Apparatur ist aus Platzersparnisgründen nicht gezeichnet. Er ist identisch mit dem in Abb. 1 skizzierten der DK-Messungen.

wie in der oben bei der Messung der DK beschriebenen Anordnung. Die Kapillarröhren sind an das Dichtebestimmungsgefäß D angeschmolzen, in welches ein in Zehntelgrad geteiltes Thermometer luftdicht eintaucht. In diesem Dichtebestimmungsgefäß befinden sich außer den 13 Glasschwimmern zwei weitere Glasschwimmer, welche mit Eisenspänen halb gefüllt sind. Sie werden bei den Dichtemessungen regelmäßig mit einem Stabmagneten von außen bewegt, so daß gute Durchmischung zur Vermeidung von lokalen Temperatur- und Dichteunterschieden erzielt wird.

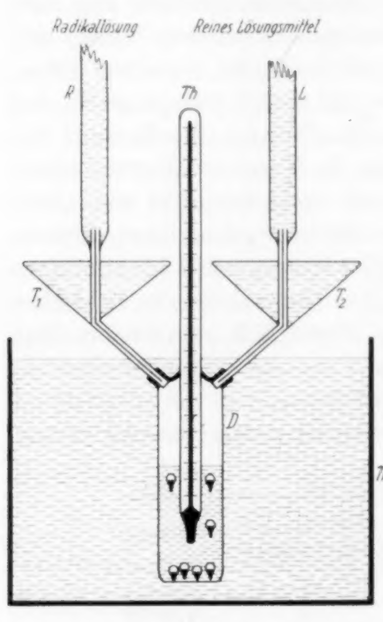


Abb. 2.

Das Füllen des Gefäßes mit einem genauen Volumen der Anfangsradikallösung und ihr nachträgliches, sukzessives Verdünnen geschieht in der bei der DK-Apparatur geschilderten Weise.

Zur Ausführung der Dichtemessung wird der Thermostat auf die Temperatur von 8° gebracht, abgewartet, bis auch das Innenthermometer 8° zeigt, und dann durch Zugeben von warmem Wasser in den Thermostaten langsam die Temperatur gesteigert. Unter ständigem Rühren mit dem Stabmagneten werden am Innenthermometer die Temperaturen beobachtet, bei welchen die einzelnen Glasschwimmer gerade schweben.

Wenn man die Temperatur von etwa 35° erreicht hat, sind ungefähr 4 bis 8 (je nach der Verdünnung) Glasschwimmer nacheinander zum Schweben gekommen, so daß man genügend Punkte für die Dichte-Temperaturkurve der betreffenden Radikallösung hat.

Hat man die Dichte-Temperaturkurve der Anfangsradikallösung ermittelt, dann geht man zur nächst niederen Konzentration durch Verdünnen, wie oben beschrieben, über und bestimmt auch deren Dichte bei allen Temperaturen. Abb. 3 stellt als Beispiel die Dichte-Temperaturkurven benzolischer Hexaphenyläthanlösungen bei verschiedenen Molenbrüchen dar.

Die Meßergebnisse zeigen, daß die Dichte-Temperaturkurven sowohl der Hexaphenyläthan ⇄ Triphenylmethyl- wie auch die der Tribiphenylmethyllösungen für Molenbrüche bis 0·02 einen linearen Verlauf zeigen, und zwar parallel der Dichte-Temperaturkurve des reinen Benzols. Die Abweichungen der Beobachtungspunkte von der mittelnden Parallele betragen im Höchstfalle 0·00015. Ebenfalls linear ist die Abhängigkeit der Dichten der Lösungen von deren Molenbruch.

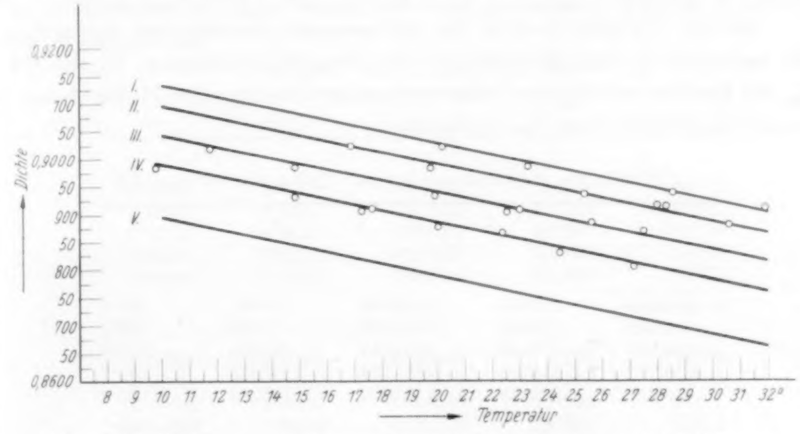


Abb. 3. Dichte-Temperaturkurven benzolischer Hexaphenyläthanlösungen verschiedener Molenbrüche. V. reines Benzol.

Die Präparate.

Das Triphenylchlormethan, das zur Herstellung des Triphenylmethyls benötigt wird, wurde nach der üblichen Methode aus CCl_4 und Benzol nach FRIEDEL-CRAFTS hergestellt, im Hochvakuum destilliert und das Destillat mehrmals durch Auflösen in wenig heißem Benzol und Fällen mit wenig trockenem Äther gereinigt[1]). Das schneeweiße Präparat schmolz bei 112°.

Zur Herstellung der Hexaphenyläthanlösung, die in Triphenylmethyl dissoziiert ist, wurden Proben von analytisch genau gewogenem Triphenylchlormethan in genau bekanntem Volumen von reinstem Benzol aufgelöst und unter Luftabschluß mit molekularem Silber 24 Stunden geschüttelt. Dann wurde die Lösung in den Kolben G_1 hineinfiltriert, der an der Stelle D zugeschmolzen wird. Die so hergestellten Radikallösungen zeigen keine Halogenreaktion nach BEILSTEIN. Dieses bedeutet, daß die Lösung, wie besondere Versuche zeigten, nur noch 0·01% unverändertes Triphenylchlormethan enthalten kann, welches keinen Einfluß auf die DK hat. Da bei der erwähnten Operation keine Verdampfung vom Lösungsmittel stattfindet und die Reaktion

$$2(C_6H_5)_3C-Cl+2\,Ag \rightarrow (C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3+2\,AgCl$$

[1]) Siehe GATTERMANN-WIELAND, Organische Präparate. S. 334.

praktisch vollständig verläuft, setzten wir die Konzentration der hergestellten Hexaphenyläthanlösung gleich der Konzentration der Ausgangslösung von Triphenylchlormethan. Die Berechtigung dazu wurde durch einen besonderen Versuch bekräftigt, bei welchem wir die hergestellte Lösung mit Sauerstoff reagieren ließen, das gebildete Peroxyd abfiltrierten und abwogen. Die Menge des Peroxyds stimmte mit der aus der Chlorideinwaage überein, wenn man noch berücksichtigt, daß nur 95% des Radikals mit O_2 unter Peroxydbildung reagieren[1]). Da sämtliche Operationen im verdunkelten Raum ausgeführt wurden[2]) und die Lösungen gleich nach ihrer Herstellung gemessen wurden, waren keine Nebenreaktionen zu befürchten.

In der Tabelle 2 sind die gemessenen Konstanten angegeben. Es bedeuten c_1 den Molenbruch des Hexaphenyläthans, e_{12} die DK, d_{12} die Dichte und P_{12} die Polarisation der Lösung und P_1 die Gesamtmolekularpolarisation des Gelösten.

Tabelle 2. Hexaphenyläthan $\rightleftarrows$ Triphenylmethyl.

c_1	e_{12}	d_{12}	P_{12}	P_1
		8°		
0·0080	2·3308	0·90309	27·647	160·0
0·0100	2·3362	0·90593	27·919	160·5
0·0130	2·3445	0·91017	28·325	160·9
0·0180	2·3580	0·91724	28·995	160·7
0·0200	2·3635	0·92007	29·263	160·7
				$P_1 = 160·7$
		15°		
0·0080	2·3155	0·89559	27·660	161·7
0·0100	2·3212	0·89842	27·933	161·9
0·0130	2·3295	0·90266	28·340	162·0
0·0180	2·3435	0·90973	29·018	162·0
0·0200	2·3490	0·91256	29·290	162·0
				$P_1 = 162·0$
		22°		
0·0080	2·3000	0·88814	27·663	162·0
0·0100	2·3055	0·89097	27·933	161·9
0·0130	2·3140	0·89521	28·344	162·3
0·0180	2·3280	0·90228	29·024	162·3
0·0200	2·3335	0·90511	29·293	162·3
				$P_1 = 162·1$
		35°		
0·000	2·2498	0·8630		
0·0080	2·2710	0·87432	27·659	161·5
0·0100	2·2765	0·87715	27·932	161·8
0·0200	2·3045	0·89129	29·297	162·4
				$P_1 = 162·0$

[1]) M. Gomberg und Schöpfle, J. Amer. chem. Soc. **39** (1917) 1664.

[2]) Hexaphenyläthanlösungen reagieren im Licht unter Bildung von Dibiphenylen-diphenyläthan und Triphenylmethan.

Tribiphenylmethyl.

Es wurde aus Tribiphenylmethylchlorid durch 24stündiges Schütteln mit molekularem Silber in Benzollösung unter Luftausschluß erhalten. Das dazu benötigte Tribiphenylchlormethan wurde aus *p-p'*-Diphenylbenzophenon hergestellt, welches mit PCl_5 in Ketochlorid verwandelt wird und dann mit Biphenyl nach FRIEDEL-CRAFTS gekoppelt wird[1]). Seine Reinigung erfolgte durch mehrmaliges Auflösen in Benzol und Fällen mit Äther. Schmelzpunkt 194°.

Die Tribiphenylmethyllösungen wurden in derselben Weise wie beim Hexaphenyläthan hergestellt und gemessen. Tabelle 3 enthält die Meßresultate.

Tabelle 3. Tribiphenylmethyl.

c_1	ε_{12}	d_{12}	P_{12}	P_1
		8°		
0·0050	2·3253	0·89795	27·287	167·9
0·0080	2·3348	0·90164	27·713	168·1
0·0100	2·3410	0·90411	27·993	167·9
0·0150	2·3565	0·91027	28·700	167·9
0·0200	2·3720	0·91644	29·400	167·6
				$_0P_1$ = 167·9
		15°		
0·0050	2·3092	0·89043	27·283	167·3
0·0080	2·3187	0·89413	27·710	167·8
0·0100	2·3250	0·89660	27·995	168·1
0·0150	2·3408	0·90276	28·705	168·2
0·0200	2·3565	0·90893	29·413	168·2
				$_0P_1$ = 167·9
		22°		
0·0050	2·2935	0·88298	27·284	167·3
0·0080	2·3024	0·88668	27·704	167·1
0·0100	2·3082	0·88915	27·980	166·5
0·0150	2·3234	0·89531	28·683	166·8
0·0200	2·3385	0·90148	29·384	166·8
				$_0P_1$ = 166·8
		32°		
0·0050	2·2718	0·87236	27·290	168·7
0·0080	2·2805	0·87607	27·708	167·6
0·0100	2·2866	0·87853	27·992	167·8
0·0150	2·3018	0·88469	28·697	167·7
0·0200	2·3168	0·89086	29·399	167·5
				$_0P_1$ = 167·7

Meßergebnisse und Diskussion.

Die Daten der Tabellen 2 und 3 zeigen, daß die Molekularpolarisationen sowohl des Hexaphenyläthans wie auch des Tribiphenylmethyls keine Abhängigkeit von der Konzentration und von der

[1]) TH. TSATSAS, Diss. München 1930.

Temperatur aufweisen. Daraus muß man auf das Fehlen einer Orientierungspolarisation und damit eines Dipolmomentes schließen. Wegen des angewandten, engen Temperaturintervalles von etwa 30° würde jedoch ein Dipolmoment, das kleiner als $0.7 \cdot 10^{-18}$ ist, innerhalb der Meßfehler fallen. Auf Grund der gemachten Messungen können wir zunächst sagen, daß die freien Triarylradikale kein Dipolmoment haben, das größer als $0.7 \cdot 10^{-18}$ ist. Zählt man jedoch zu der aus den Atomrefraktionswerten für unendliche Wellenlänge[1]) additiv berechneten Elektronenpolarisation des Tribiphenylmethyls von 144·5 cm³ 15% Atompolarisation hinzu[2]), ein Wert, der gewiß nicht zu hoch veranschlagt ist, so erhält man als Summe der Elektronen- und Atompolarisation den Wert von 166·1 cm³, der nur wenig kleiner ist als die gemessene Gesamtpolarisation von 168·7 cm³. Bei der additiven Berechnung der Elektronenpolarisation wurde nicht berücksichtigt, daß das eine Kohlenstoffatom des Tribiphenylmethyls in einem besonderen, dreibindigen Zustand sich befindet und ihm sehr wahrscheinlich ein anderes, etwas höheres Refraktionsäquivalent zukommen wird. Es verhält sich so mit dem zweibindigen Kohlenstoffatom in den *CO*-Derivaten, das ein Refraktionsäquivalent hat, welches um 3·5 cm³ höher ist[3]) als das Refraktionsäquivalent des gewöhnlichen vierbindigen Kohlenstoffatoms[4]). Es bleibt somit für eine Orientierungspolarisation kein Raum übrig.

Wir müssen daraus den Schluß ziehen, daß die untersuchten freien Radikale n i c h t polar gebaut sind. Das ungepaarte Elektron hat keinen festen Platz im Molekül, sondern ist, im Einklang mit der HÜCKELschen Theorie, durch den elektromeren Effekt statistisch gleichmäßig über das ganze Molekül verteilt. Zu demselben Schluß sind ferner SCHWAB und AGALLIDIS[5]) durch Messungen der durch Radikale katalytisch beschleunigten Parawasserstoffumwandlung geführt worden.

Auf die Tatsache, daß durch den elektromeren Effekt der einsamen Elektronenpaare die Valenzwinkel am zentralen Atom aufgerichtet werden, ist bereits von BIRTLES und HAMPSON[6]) hingewiesen

[1]) Es sind die in „Dielektrische Polarisation" von FUCHS und WOLF, S. 258 angegebenen Werte eingesetzt worden. [2]) K. L. WOLF, Z. physik. Chem. (B) 2 (1928) 39. [3]) SCHEIBLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 1031. [4]) Wir haben Versuche im Gange, um die Refraktionswerte der freien Radikale experimentell zu bestimmen. [5]) G. M. SCHWAB und E. AGALLIDIS, Z. physik. Chem. (B) **41** (1938) 59. [6]) BIRTLES und HAMPSON, J. chem. Soc. London **1937**, 10.

worden, die aus Dipolmessungen folgern, daß die Mesomerie mit einer Streckung des Moleküls verknüpft ist. A. LÜTTRINGHAUS[1]) findet aus der Anzahl der CH_2-Gruppen, welche zur Schließung eines zyklischen Äthers erforderlich sind, daß der Valenzwinkel am Sauerstoff beim *p.p*-Dioxydiphenyläther größer ist als beim Diäthyläther, was EISTERT auf eine Streckung des Moleküls durch die elektromere Wirkung des einsamen Elektronenpaares des Sauerstoffes deutet.

Man kann die Wechselwirkung der einsamen Elektronenpaare mit aromatischen Substituenten, die eine Aufrichtung der Valenzwinkel zur Folge hat, auch an Hand der Dipoldaten von substituierten Aminen verfolgen. Tabelle 4 zeigt, daß die Dipolmomente der Amine durch die Einführung von Phenylresten ständig abnehmen.

Tabelle 4.

NH_3	$1{\cdot}46 \cdot 10^{-18}$
$C_6H_5NH_2$	$1{\cdot}58 \cdot 10^{-18}$
$(C_6H_5)_2NH$	$1{\cdot}30 \cdot 10^{-18}$
$(C_6H_5)_3N$	$0{\cdot}0$

Während das Trimethylamin das Dipolmoment $0{\cdot}7 \cdot 10^{-18}$ hat, ist das Triphenylamin völlig unpolar.

Man würde versucht sein, hier anzunehmen, daß das einsame Elektronenpaar des Stickstoffes sich über das Triphenylaminmolekül ähnlich ausbreitet wie das ungepaarte Elektron am Radikalmolekül. Damit ist auch eine Planrichtung des Triphenylaminmoleküls verknüpft und folglich ein Verschwinden des Dipolmomentes.

Man sieht auch aus der Tabelle, daß die Verminderung des Dipolmomentes und damit parallel die Steigerung des elektromeren Effektes beim Übergang vom Diphenyl- zum Triphenylamin eine sprunghafte ist. Dies muß man in Parallele setzen zu der sprunghaften Steigerung der Dissoziationsfähigkeit des beständigen

$$(C_6H_5)_2-\underset{H}{C}-\underset{H}{C}-(C_6H_5)_2$$

beim Übergang in das Hexaphenyläthan.

Man kann sich auch ein Bild machen für das Fehlen von basischen Eigenschaften beim Triphenylamin. Denn zur Bildung eines

[1]) A. LÜTTRINGHAUS, Liebigs Ann. Chem. 528 (1937) 230.

Ammoniumsalzes muß eine Anlagerung eines Protons an das einsame Elektronenpaar des Amins stattfinden.

$$\begin{array}{c} R \\ R:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{N}}: \\ R \end{array} + HCl \longrightarrow \left[\begin{array}{c} R \\ R:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{N}}:H \\ R \end{array}\right]^{+} + Cl^{-}.$$

Das ist zwar möglich bei aliphatischen tertiären Aminen, bei denen das einsame Elektronenpaar des Stickstoffes an der Ecke eines Tetraeders lokalisiert ist, aber nicht bei den aromatischen Aminen, bei welchen die genannten Elektronen über das ganze Molekül sich ausbreiten und somit eine kovalente Bindung nicht zustandekommen kann.

Aus dieser formellen Übertragung der Verhältnisse der Radikale auf die substituierten Amine ergibt sich eine für die Stereochemie des Stickstoffes wichtige Folgerung, daß nämlich die aliphatischen tertiären Amine pyramidal gebaut sind, während die aromatischen Amine zum ebenen Bau tendieren. Daher müßten die Versuche, einen optisch aktiven, dreibindigen Stickstoff herzustellen, an aliphatischen Aminen angestellt werden, wo ein elektromerer Effekt nicht möglich ist. Die meisten bisher zu Spaltungsversuchen benutzten tertiären Amine enthalten Phenylreste oder sonstige Doppelbindungen. Gerade die von MEISENHEIMER[1]) zur Spaltung gewählten Triphenylaminderivate müssen, von diesem Standpunkt aus gesehen, als sehr ungeeignet erscheinen.

Wieweit in dem von uns untersuchten Fall der freien Radikale die Streckung der Valenzen eine vollkommene ist, wird sich in empfindlicher Weise durch die Messung der Dipolmomente des monomeren *p*-Trinitrotriphenylmethyls oder ähnlicher *p*-substituierter Triarylmethyle zeigen, mit welcher wir beschäftigt sind. Denn auch ein schwaches Herausragen des *C*-Atoms aus der Molekülebene würde sich wegen der paraständigen, stark polaren Nitrogruppen im Dipolmoment bemerkbar machen.

[1]) MEISENHEIMER, Ber. dtsch. chem. Ges. **57** (1924) 1747.

Athen (Griechenland), Physikal.-chem. Laboratorium der Universität.

Juli 1940.

Theoretischer Beitrag zur Arbeit von CHACRAVARTI und PRASAD über die Zähigkeit wässeriger Lösungen der Gemische $NaCl-MgCl_2$ und $NaCl-BaCl_2$.

Von

Erik Asmus.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 17. 9. 40.)

Die von CHACRAVARTI und PRASAD gemessenen Werte für die Zähigkeit von wässerigen Lösungen der Gemische $NaCl-BaCl_2$ und $NaCl-MgCl_2$ werden an der Theorie von ONSAGER und FUOSS geprüft. Für $NaCl-MgCl_2$ ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment im ganzen Mischungsbereich gut, bei $NaCl-BaCl_2$ nur bei Gemischen mit mehr als 50% $NaCl$.

Einleitung.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit befassen sich A. S. CHACRAVARTI und B. PRASAD[1]) mit der Frage der Viscosität verdünnter Mischungen wässeriger Lösungen starker Elektrolyte. Sie weisen zunächst darauf hin, daß das Problem der Zähigkeit von Gemischen wässeriger Lösungen starker Elektrolyte bisher nur theoretisch von ONSAGER und FUOSS[2]) angegriffen wurde, daß aber deren theoretische Ausführungen „so highly mathematical" wären, daß sie nicht die Beachtung gefunden hätten, die sie beanspruchen könnten. Die beiden Autoren stellen sich nun zur Aufgabe, experimentell das Verhalten der Zähigkeit von Gemischen starker Elektrolyte konstanten Mischungsverhältnisses in wässeriger Lösung als Funktion der Verdünnung zu untersuchen und festzustellen, ob auch für Gemische eine Gleichung von der Art gilt, wie sie JONES, DOLE[3]) und TALLEY[4]) angegeben haben und wie sie sich für Lösungen reiner Elektrolyte fast ausnamslos bewährt hat.

Die Verfasser untersuchen die Gemische $NaCl-BaCl_2$ und $NaCl-MgCl_2$. Sie finden, daß die relative Zähigkeit von wässerigen Lösungen dieser Gemische der Gleichung gehorcht:

$$\eta/\eta_0 = 1 + A \cdot \sqrt{C} + B \cdot C.$$

[1]) A. S. CHACRAVARTI und B. PRASAD, Trans. Faraday Soc. **36** (1940) 557.
[2]) L. ONSAGER und R. M. FUOSS, J. physic. Chem. **36** (1932) 2689. [3]) G. JONES und M. DOLE, J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 2950. [4]) G. JONES und S. K. TALLEY, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 624, 4124.

Dabei bedeuten: η und η_0 die Zähigkeiten der Lösung sowie des reinen Wassers, C die gesamte molare Konzentration, A und B empirisch ermittelte Konstanten. Als weiteres Ergebnis der Arbeit geben die Verfasser an, daß sich die empirisch von ihnen ermittelten Werte A für eine beliebige Mischung nach einer einfachen Mischungsregel aus den A-Werten der reinen Komponenten zusammensetzen.

Eine numerische Auswertung der ONSAGER-FUOSSschen Theorie nehmen sie im Hinblick auf ihre Versuche, vermutlich wegen der von ihnen selbst betonten mathematischen Schwierigkeit, nicht vor. Sie behaupten ferner, durch ihre Versuche als erste gezeigt zu haben, daß auch für Mischungen starker Elektrolyte die Zähigkeit bei sehr hohen Verdünnungen in erster Linie durch ein Wurzelglied bestimmt wird.

Den beiden Verfassern ist es offensichtlich ganz entgangen, daß ich bereits vor einem Jahre zur Prüfung der ONSAGER-FUOSSschen Theorie, nach der die relative Zähigkeit eines Gemisches wässeriger Lösungen starker Elektrolyte sich zu $\eta/\eta_0 = 1 + a\sqrt{\Gamma}$ (Γ = gesamte ionale Konzentration) ergibt, entsprechende Versuche an den Gemischen $KCl - CuSO_4$ und $H_2SO_4 - CuSO_4$ durchgeführt habe[1]). In der erwähnten Arbeit zeigte ich auch, daß sich aus der ONSAGER-FUOSSschen Theorie für die Konstante a bei einem Gemisch ein ganz bestimmter Wert errechnen läßt. Die errechneten Werte wurden seinerzeit von mir experimentell geprüft und dabei ergab sich innerhalb der Fehlergrenzen beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch. Ich lege also Wert auf die Feststellung, daß Versuche über die Zähigkeit von Gemischen wässeriger Lösungen starker Elektrolyte von mir bereits vor CHACRAVARTI und PRASAD angestellt wurden, und daß die Ergebnisse eine Prüfung der ONSAGER-FUOSSschen Theorie ermöglichten.

CHACRAVARTI und PRASAD ziehen aus ihren Messungen den Schluß, daß die Konstante A bei den von ihnen durchgemessenen Gemischen eine additive Größe ist, daß sich also A für irgendeine Mischung errechnet als $A = x A_{\mathrm{I}} + (1 - x) A_{\mathrm{II}}$. Hierbei bedeuten A_{I} und A_{II} die A-Werte der reinen Komponenten und $x = \frac{c_{\mathrm{I}}}{c_{\mathrm{I}} + c_{\mathrm{II}}}$, wobei c_{I} und c_{II} die molaren Teilkonzentrationen der beiden Mischungskomponenten sind. Aus der ONSAGER-FUOSSschen Theorie läßt sich nun aber ganz allgemein folgern, daß die Größe A keine additiven

[1]) E. ASMUS, Ann. Physik (5) **36** (1939) 166.

Eigenschaften hat, und es ist daher nicht uninteressant, das Ergebnis der Messungen der beiden indischen Autoren mit den aus der Theorie sich ergebenden Werten A zu vergleichen.

Das Ziel nachstehender Rechnungen ist es nun, mit Hilfe der Theorie von ONSAGER und FUOSS die A-Werte für die Mischungen von $NaCl - BaCl_2$ und $NaCl - MgCl_2$ zu ermitteln. Wegen der von CHACRAVARTI und PRASAD erwähnten mathematischen Schwierigkeiten sei es gestattet auf das Auswertungsverfahren auch an dieser Stelle kurz einzugehen.

Numerische Auswertung der ONSAGER-FUOSSschen Theorie.

Die ONSAGER-FUOSSsche Theorie liefert für die Zähigkeitserhöhung $\Delta\eta = \eta - \eta_0$ durch den elektrostatischen Effekt für den Grenzfall unendlicher Verdünnung den Ausdruck[1])

$$\Delta\eta = \eta - \eta_0 = 0{\cdot}362 \sqrt{\frac{\Gamma}{\varepsilon_0 T}} \left[\sum_i \frac{\mu_i z_i}{\Lambda_i} - 4\,\mathfrak{r} \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n \mathfrak{s}^{(n)} \right]. \tag{1}$$

Daraus erhält man für die relative Zähigkeit

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + \frac{0{\cdot}362}{\eta_0 \sqrt{\varepsilon_0 T}} \left[\sum_i \frac{\mu_i z_i}{\Lambda_i} - 4\,\mathfrak{r} \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n \mathfrak{s}^{(n)} \right] \cdot \sqrt{\Gamma} = 1 + a\sqrt{\Gamma}. \tag{2}$$

Hierbei bedeuten:

ε_0 die Dielektrizitätskonstante des reinen Wassers,

T die Temperatur der Lösung,

$\Gamma = \sum c_i z_i^2$ die gesamte ionale Konzentration,

c_i die molare Konzentration der i-ten Ionensorte,

z_i die Wertigkeit der i-ten Ionensorte,

Λ_i die Äquivalentleitfähigkeit der i-ten Ionensorte bei unendlicher Verdünnung, gemessen in $\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^2$,

$$\mu_i = \frac{\Gamma_i}{\Gamma} = \frac{c_i z_i^2}{\sum_i c_i z_i^2}.$$

Der Wert der eckigen Klammer ist nicht abhängig von Γ, sondern nur vom Mischungsverhältnis; der erste Klammerterm ist der überwiegende, der zweite gewinnt um so mehr an Bedeutung, je verschiedener die Beweglichkeiten der einzelnen Ionensorten sind. Das zweite Glied in der Klammer ist das skalare Produkt eines Vektors $\mathfrak{r}$ und einer unendlichen Summe der Vektoren $\mathfrak{s}^{(n)}$, von denen jeder mit dem Zahlenfaktor α_n multipliziert ist. Die Vektoren $\mathfrak{s}^{(n)}$ und $\mathfrak{r}$

[1]) Die Bezeichnungen sind gegenüber der Originalarbeit etwas geändert.

haben jeweils so viele Komponenten, wie die Lösung Ionensorten enthält.

Die Komponenten des Vektors $\mathfrak{r}$ sind definiert als

$$r_i = 1 - \frac{z_i/\Lambda_i}{\overline{(z/\Lambda)}}. \tag{3}$$

Die quergestrichene Größe stellt, wie auch in den anderen ähnlich gebildeten Ausdrücken, einen Mittelwert dar, der folgendermaßen definiert ist:

$$\overline{\left(\frac{z}{\Lambda}\right)} = \frac{\sum_i \Gamma_i \frac{z_i}{\Lambda_i}}{\sum_i \Gamma_i} = \frac{\sum_i \Gamma_i \frac{z_i}{\Lambda_i}}{\Gamma}. \tag{4}$$

Die Zahlenfaktoren α_n errechnen sich nach folgendem Schema:

$$\left|\begin{array}{l} \alpha_0 = -3 + 2\sqrt{2} \\ \alpha_n = -2\sqrt{2}\left[\sqrt{2} - \sum_{p=0}^{n} \binom{\frac{1}{2}}{p}\right] \end{array}\right| \quad \text{für alle } n \geqslant 1. \tag{5}$$

Für die ersten sechs Koeffizienten α ergeben sich hierbei nachstehende Zahlenwerte

$$\begin{array}{ll} \alpha_1 = -0{\cdot}1716 & \alpha_4 = 0{\cdot}0659 \\ \alpha_2 = 0{\cdot}2427 & \alpha_5 = -0{\cdot}0447 \\ \alpha_3 = -0{\cdot}1109 & \alpha_6 = 0{\cdot}0325 \end{array}$$

Von den Komponenten der Vektoren $\mathfrak{s}^{(n)}$ sind nur die Komponenten des ersten Vektors $\mathfrak{s}^{(0)}$ bequem zu berechnen. Sie sind definiert als

$$s_i^{(0)} = \mu_i \left[\frac{z_i}{\Lambda_i} - \frac{\overline{\left(\frac{z}{\Lambda}\right)^2}}{\overline{\left(\frac{z}{\Lambda}\right)}}\right], \tag{6}$$

wobei die Mittelwerte wieder nach dem bereits gegebenen Schema zu ermitteln sind.

Die höheren Glieder der unendlichen Summe, also die Vektoren $\mathfrak{s}^{(n)}$ für alle $n \geqslant 1$, sind durch lineare Vektortransformation aus dem Vektor $\mathfrak{s}^{(0)}$ zu berechnen. Es gilt hierbei folgende Rekursionsformel

$$\mathfrak{s}^{(n)} = (2\boldsymbol{H} - \boldsymbol{E})\,\mathfrak{s}^{(n-1)}. \tag{7}$$

$\boldsymbol{E}$ bedeutet dabei die Einheitsmatrix

$$\boldsymbol{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & . & 0 \\ 0 & 1 & . & . \\ . & . & . & . \\ 0 & . & . & 1 \end{pmatrix}$$

und H eine Matrix, deren Elemente definiert sind als

$$h_{ji} = \delta_{ji} \sum_i \mu_i \frac{\Lambda_i/z_i}{\Lambda_i/z_i + \Lambda_j/z_j} + \mu_j \frac{\Lambda_j/z_j}{\Lambda_i/z_i + \Lambda_j/z_j}, \tag{8}$$

wobei

$$\delta_{ji} = \begin{cases} 0 \text{ für } i \neq j \\ 1 \text{ für } i = j. \end{cases}$$

Wie man sieht, ist die numerische Berechnung des zweiten Klammerausdruckes in der Gleichung (2) recht mühsam. Die zur sukzessiven Berechnung der Vektorkomponenten $s_i^{(n)}$ benötigte Matrix H hat schon bei einer Elektrolytlösung mit nur vier Ionensorten 16 Elemente. Zum Glück konvergiert die unendliche Summe in den beiden berechneten Fällen so rasch, daß man bei der gegebenen Meßgenauigkeit nur höchstens vier Glieder der Summe zu berücksichtigen braucht. Weiter kann dadurch eine Vereinfachung herbeigeführt werden, daß die Matrixelemente, wie sich leicht allgemein zeigen läßt, nicht unabhängig voneinander sind, sondern durch die Beziehung verknüpft sind $h_{ii} = \mu_i + \sum_{k \neq i} h_{ki}$. Da ferner die einzelnen Ionensorten nicht getrennt in die Lösung gebracht werden können, gelten stets die Gleichungen $c_{Cl} = c_{Na} + 2\, c_{Mg}$ bzw. $c_{Cl} = c_{Na} + 2\, c_{Ba}$.

Die eben allgemein angedeutete Auswertung der ONSAGER-FUOSSschen Theorie sei noch kurz an einem speziellen numerischen Beispiel näher erläutert. Es sei zu berechnen der Wert des Koeffizienten a für eine Mischung, die 40% $NaCl$ und 60% $MgCl_2$ enthält. Die Prozentangabe bezieht sich hierbei auf den Anteil, den die eine Komponente zu der gesamten Molarität der Lösung beiträgt.

In den folgenden Rechnungen bedeuten die Indices 1, 2 und 3 bzw. Na, Mg und Cl. Für das speziell gewählte Beispiel gelten folgende Nebenbedingungen:

$c_1 + 2\, c_2 - c_3 = 0$ Bedingung dafür, daß die Ionen nicht unabhängig voneinander in die Lösung gebracht werden können.

$3\, c_1 = 2\, c_3$ Mischungsverhältnis.

Da die Messungen von CHACRAVARTI und PRASAD bei 35° C gemacht sind, mußten die Äquivalentleitfähigkeiten für die einzelnen Ionen der einschlägigen Literatur entnommen werden. Weil Messungen dieser Größen nur in den seltensten Fällen bei 35° C gemacht wurden, sind die Werte einerseits unter Berücksichtigung der Temperaturkoeffizienten der Ionenbeweglichkeit aus den in der Literatur vorliegenden, andererseits durch Interpolation zwischen Werten, gemessen bei benachbarten Temperaturen, gewonnen. Nach beiden Verfahren ergaben sich praktisch die gleichen Werte.

Die gesamte ionale Konzentration ist $\Gamma = c_1 + 4\, c_2 + c_3$. Für die einzelnen Ionensorten sind folgende Größen charakteristisch:

$$\Lambda_{Na} = \Lambda_1 = 62 \qquad \Gamma_1 = c_1 \qquad \mu_1 = 0{\cdot}090909$$
$$\Lambda_{Mg} = \Lambda_2 = 65 \qquad \Gamma_2 = 4\, c_2 \qquad \mu_2 = 0{\cdot}54545$$
$$\Lambda_{Cl} = \Lambda_3 = 90 \qquad \Gamma_3 = c_3 \qquad \mu_3 = 0{\cdot}36364$$

Die zur Auswertung der eckigen Klammer in Gleichung (2) benötigten Ausdrücke $\sum_i \frac{\mu_i z_i}{A_i}$, $\overline{\left(\frac{z}{A}\right)}$ und $\overline{\left(\frac{z}{A}\right)^2}$ ergeben sich aus vorstehenden Zahlen zu

$$\sum_i \frac{\mu_i z_i}{A_i} = \overline{\left(\frac{z}{A}\right)} = 0{\cdot}022290$$

$$\overline{\left(\frac{z}{A}\right)^2} = 0{\cdot}00058494\,.$$

Hieraus folgen die Komponenten der Vektoren $\mathfrak{r}$ und $\mathfrak{s}^{(0)}$

$$\begin{array}{ll} r_1 = 0{\cdot}27640 & s_1^{(0)} = -0{\cdot}00091941 \\ r_2 = -0{\cdot}38041 & s_2^{(0)} = 0{\cdot}0024690 \\ r_3 = 0{\cdot}50152 & s_3^{(0)} = -0{\cdot}0055023 \end{array}$$

Für die Anwendung der Rekursionsformel (7) benötigen wir nun die Matrizen $\boldsymbol{H}$ und $2\,\boldsymbol{H} - \boldsymbol{E}$. Durch Ausrechnung der Matrixelemente nach Gleichung (8) finden wir

$$\boldsymbol{H} = \begin{pmatrix} 0{\cdot}49381 & 0{\cdot}059644 & 0{\cdot}037081 \\ 0{\cdot}18759 & 0{\cdot}87226 & 0{\cdot}14471 \\ 0{\cdot}21531 & 0{\cdot}26716 & 0{\cdot}54543 \end{pmatrix}$$

sowie

$$2\,\boldsymbol{H} - \boldsymbol{E} = \begin{pmatrix} -0{\cdot}012380 & 0{\cdot}11929 & 0{\cdot}074163 \\ 0{\cdot}37518 & 0{\cdot}74452 & 0{\cdot}28942 \\ 0{\cdot}43062 & 0{\cdot}53432 & 0{\cdot}090858 \end{pmatrix}$$

Damit können wir zur Berechnung der höheren Glieder $\mathfrak{s}^{(1)}$, $\mathfrak{s}^{(2)}$ usw. übergehen und finden für ihre Komponenten durch sukzessive Berechnung die Werte

$$\begin{array}{lll} s_1^{(1)} = -0{\cdot}00010216 & s_1^{(2)} = 0{\cdot}000020828 & s_1^{(3)} = -0{\cdot}0000033677 \\ s_2^{(1)} = -0{\cdot}000099233 & s_2^{(2)} = 0{\cdot}000010330 & s_2^{(3)} = -0{\cdot}0000014403 \\ s_3^{(1)} = 0{\cdot}00042339 & s_3^{(2)} = -0{\cdot}000058548 & s_3^{(3)} = 0{\cdot}0000091687 \end{array}$$

Aus den so berechneten Komponenten r_i und $s_i^{(n)}$ bilden wir die skalaren Produkte $4\,\alpha_n \mathfrak{r}\mathfrak{s}^{(n)}$ und erhalten

$$\begin{array}{r} 4\,\alpha_0 \mathfrak{r}\mathfrak{s}^{(0)} = 0{\cdot}0027132 \\ 4\,\alpha_1 \mathfrak{r}\mathfrak{s}^{(1)} = 0{\cdot}0002154 \\ 4\,\alpha_2 \mathfrak{r}\mathfrak{s}^{(2)} = 0{\cdot}0000122 \\ 4\,\alpha_3 \mathfrak{r}\mathfrak{s}^{(3)} = 0{\cdot}0000011 \\ \hline 4\,\mathfrak{r}\sum_{n=0}^{3} \alpha_n \mathfrak{s}^{(n)} = 0{\cdot}0029419 \end{array}$$

Wie man sieht, ist die Konvergenz der Reihe eine sehr gute und wir erhalten für die eckige Klammer in Gleichung (2) schon mit vier Gliedern der unendlichen Summe den hinreichend genauen Wert

$$\sum_i \frac{\mu_i z_i}{A_i} - 4\,\mathfrak{r}\sum_{n=0}^{3} \alpha_n \mathfrak{s}^{(n)} = 0{\cdot}022290 - 0{\cdot}0029419 = 0{\cdot}019348\,.$$

Hieraus folgt für a

$$a = \frac{0{\cdot}362}{r_0 \sqrt{\varepsilon_0 T}} \cdot 0{\cdot}019348 = 0{\cdot}00636\,.$$

In der eben kurz skizzierten Weise wurden für die Mischungspaare $NaCl - MgCl_2$ und $NaCl - BaCl_2$ die Koeffizienten a als Funktion

des molaren Mischungsverhältnisses der beiden jeweiligen Komponenten für eine Temperatur von 35° C berechnet. Die Werte a der reinen Komponenten wurden wegen des einfacheren Rechenverfahrens nach der FALKENHAGENschen Theorie[1]) rechnerisch bestimmt.

Die berechneten Werte zeigt die nachstehende Tabelle 1.

Tabelle 1.

Werte der Koeffizienten $a = \frac{0{\cdot}362}{\eta_0 \sqrt{\varepsilon_0 T}} \cdot \left[\sum_i \frac{\mu_i z_i}{\Lambda_i} - 4\,\mathfrak{r} \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n \mathfrak{s}^{(n)} \right]$.

Anteil des $NaCl$ an der gesamten Molarität der Lösung %	Mischung $NaCl-MgCl_2$ a	Mischung $NaCl-BaCl_2$ a
100	0·00438	0·00438
90	0·00486	0·00475
80	0·00527	0·00505
60	0·00590	0·00550
40	0·00636	0·00581
20	0·00670	0·00604
10		0·00614
0	0·00694	0·00621

Die auf vorstehend beschriebene Art berechneten Werte a sind noch nicht identisch mit den von CHACRAVARTI und PRASAD experimentell ermittelten Werten A. Die beiden Verfasser stellen die von ihnen gemessenen Werte η/η_0 durch die Gleichung dar:

$$\eta/\eta_0 = 1 + A \cdot \sqrt{C} + B \cdot C,$$

erfassen also die relative Zähigkeit als Funktion der gesamten molaren Konzentration; bei ONSAGER und FUOSS dagegen ist η/η_0 im Gebiete hoher Verdünnungen dargestellt durch $\eta/\eta_0 = 1 + a\sqrt{\Gamma}$. Wir müssen also die aus der ONSAGER-FUOSSschen Theorie sich ergebenden Werte a noch etwas umrechnen. Im vorliegenden Falle der Mischungen $NaCl-MgCl_2$ und $NaCl-BaCl_2$ ist $\Gamma = c_1 + 4\,c_2 + c_3 = 2\,c_{\mathrm{I}} + 6\,c_{\mathrm{II}}$ Mithin ist

$$\sqrt{\Gamma} = \sqrt{2} \cdot \sqrt{c_{\mathrm{I}} + 3\,c_{\mathrm{II}}} = \sqrt{2} \cdot \sqrt{\frac{c_{\mathrm{I}} + 3\,c_{\mathrm{II}}}{c_{\mathrm{I}} + c_{\mathrm{II}}}} \cdot \sqrt{C},$$

es ergibt sich

$$A = a \cdot \sqrt{2} \cdot \sqrt{\frac{1 + 3\,\frac{c_{\mathrm{II}}}{c_{\mathrm{I}}}}{1 + \frac{c_{\mathrm{II}}}{c_{\mathrm{I}}}}}.$$

[1]) H. FALKENHAGEN, Z. physik. Chem. (B) **13** (1931) 93. Physik. Z. **32** (1931) 745. H. FALKENHAGEN und E. L. VERNON, Physik. Z. **33** (1932) 140.

Nachstehende Tabelle 2 gibt nun die so aus den vorher berechneten a-Werten ermittelten Größen A.

Tabelle 2.

Anteil des $NaCl$ an der gesamten Molarität der Lösung %	Mischung $NaCl-MgCl_2$ A	Mischung $NaCl-BaCl_2$ A
100	0·00620	0·00620
90	0·00753	0·00735
80	0·00882	0·00845
60	0·01119	0·01043
40	0·01334	0·01219
20	0·01527	0·01378
10		0·01452
0	0·01720	0·01520

Die Abb. 1 zeigt graphisch den Verlauf der theoretischen Werte A als Funktion des Mischungsverhältnisses, sowie die Lage der von CHACRAVARTI und PRASAD experimentell ermittelten Werte.

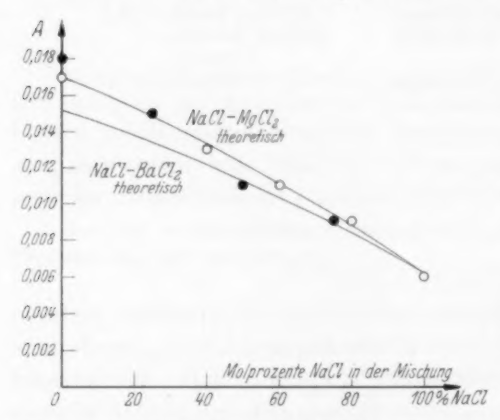


Abb. 1. Vergleich der theoretischen Werte A (ausgezogene Kurven) mit den experimentell bestimmten.
○ Mischungen $NaCl-MgCl_2$.
● Mischungen $NaCl-BaCl_2$.

Wie man der theoretischen Kurve entnehmen kann, sind die Werte A für eine beliebige Mischung nicht durch lineare Interpolation aus den A-Werten der reinen Substanzen zu gewinnen, jedoch ist im vorliegenden Falle die Abweichung der Kurve von einer Geraden sehr gering. Innerhalb der Meßgenauigkeit ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment bei $MgCl_2$ als sehr gut zu bezeichnen. Die Abweichungen der A-Werte bei reinem $BaCl_2$ und der einen Mischung $NaCl-BaCl_2$ von der Theorie dürften auf besondere Umstände zurückzuführen sein (siehe hierzu die nächste Veröffentlichung).

Marburg a. d. Lahn. Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Die Zähigkeit wässeriger Mischlösungen starker Elektrolyte, bei denen die eine Komponente eine konstante Konzentration besitzt.

Von

Erik Asmus.

(Mit 12 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 17. 9. 40.)

Ausgehend von einer Arbeit von A. S. Chacravarti und B. Prasad über die Zähigkeit salzsaurer $BaCl_2$- und $MgCl_2$-Lösungen wird an Hand eigener Versuche über die Viscosität von Mischlösungen starker Elektrolyte gezeigt, daß die von Chacravarti und Prasad angegebene Zähigkeits-Konzentrationsfunktion für wässerige Mischlösungen, bei denen die eine Komponente eine konstante Konzentration besitzt, nur in einem sehr beschränkten Konzentrationsgebiet und auch da nur in erster Näherung gelten kann. Zum Schluß wird die Frage diskutiert, welchen Einfluß elektrolytische Verunreinigungen des Lösungswassers auf die gemessene Zähigkeit wässeriger Lösungen starker Elektrolyte haben.

I.

Die Zähigkeit η einer wässerigen Lösung eines starken Elektrolyten ist im allgemeinen nicht identisch mit der Zähigkeit des reinen Lösungsmittels. Der Zähigkeitsunterschied $\Delta\eta = \eta - \eta_0$ kann bei demselben Elektrolyten je nach Temperatur- und Konzentrationsgebiet positiv oder negativ sein.

Von den verschiedenen Effekten, die die Änderung der Zähigkeit einer Lösung gegenüber dem reinen Lösungsmittel bewirken, und teils eine Erhöhung, teils eine Erniedrigung der Zähigkeit zur Folge haben, läßt sich theoretisch nur ein einziger quantitativ erfassen. Es ist der auf der elektrostatischen Wechselwirkung der in der Lösung befindlichen Ionen beruhende Effekt, der stets zu einer Erhöhung der Zähigkeit führt. Allerdings läßt sich dieser Effekt nur für sehr kleine Elektrolytkonzentrationen exakt durchrechnen. Man beschränkt die Rechnung hierbei auf das erste Glied der Konzentrationsfunktion für $\Delta\eta$ — wegen der großen mathematischen Schwierigkeiten, mit denen die Berechnung der höheren Glieder verbunden ist — und erhält, wie Falkenhagen und Dole[1]) als erste gezeigt haben, für $\Delta\eta$ eine lineare Abhängigkeit von der Wurzel aus der molaren Konzentration c, also

$$\Delta\eta = k \cdot \sqrt{c}. \qquad (1)$$

[1]) H. Falkenhagen und M. Dole, Physik. Z. **30** (1929) 611.

Das Wurzelglied ist ja bekanntlich charakteristisch für einen Effekt, der an das Vorhandensein einer Ionenwolke in der Elektrolytlösung geknüpft ist, wie DEBYE und HÜCKEL gezeigt haben.

Aus der Gleichung (1) erhält man für die Konzentrationsabhängigkeit der relativen Zähigkeit der Lösung η/η_0 den Ausdruck

$$\eta/\eta_0 = 1 + A \cdot \sqrt{c}. \tag{2}$$

Der Koeffizient A läßt sich nach FALKENHAGEN und VERNON[1]) für einen starken Elektrolyten, der in zwei Ionensorten dissoziiert, berechnen und hängt von der Temperatur der Lösung, der Zähigkeit und Dielektrizitätskonstante des reinen Lösungsmittels, von der Wertigkeit der Ionen, ihrer Anzahl im Molekül und ihrer Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung ab. Er ergibt sich für einen beliebigen starken Elektrolyten zu

$$A = \frac{1{\cdot}45}{\eta_0 \sqrt{\varepsilon_0 T}} \cdot \sqrt{\frac{\nu_1 z_1}{z_1 + z_2}} \left\{ \frac{\Lambda_1 z_2^2 + \Lambda_2 z_1^2}{4\,\Lambda_1 \Lambda_2} - \frac{(\Lambda_1 z_2 - \Lambda_2 z_1)^2}{\Lambda_1 \Lambda_2 \left[\sqrt{\Lambda_1 + \Lambda_2} + \sqrt{(\Lambda_1 z_2 + \Lambda_2 z_1)\frac{z_1 + z_2}{z_1 z_2}}\right]^2} \right\}. \tag{3}$$

Für den speziellen Fall eines binären Elektrolyten vereinfacht sich der Ausdruck zu

$$A = \frac{1{\cdot}45\, z^2}{\eta_0 \sqrt{2\,\varepsilon_0 T}} \left[\frac{\Lambda_1 + \Lambda_2}{4\,\Lambda_1 \Lambda_2} - \frac{0{\cdot}171\,(\Lambda_1 - \Lambda_2)^2}{\Lambda_1 \Lambda_2 (\Lambda_1 + \Lambda_2)} \right]. \tag{4}$$

Dabei bedeuten: η_0 die Zähigkeit und ε_0 die Dielektrizitätskonstante des reinen Wassers; T die absolute Temperatur der Lösung; z_1 und z_2 die absoluten Beträge der Wertigkeit der beiden Ionensorten, in die das Salz in der Lösung dissoziiert; Λ_1 und Λ_2 die Ionenäquivalentleitfähigkeiten (gemessen in $\mathrm{Ohm}^{-1}\,\mathrm{cm}^2$); ν_1 schließlich ist die Zahl der Ionen der Sorte 1 in einem Molekül.

Die FALKENHAGENsche Theorie der Zähigkeit wässeriger Lösungen starker Elektrolyte konnte geprüft werden durch Untersuchungen der Viscosität wässeriger Lösungen starker Elektrolyte im Gebiete sehr hoher Verdünnungen.

Wie zuerst JONES und DOLE[2]) gezeigt haben, läßt sich die Zähigkeit einer solchen Lösung sehr gut darstellen durch die empirische Gleichung

$$\eta/\eta_0 = 1 + A \cdot \sqrt{c} + Bc, \tag{5}$$

[1]) H. FALKENHAGEN, Z. physik. Chem. (B) **13** (1931) 93. Physik. Z. **32** (1931) 745. H. FALKENHAGEN und E. L. VERNON, Physik. Z. **33** (1932) 140. Philos. Mag. (7) **14** (1932) 537. [2]) G. JONES und M. DOLE, J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 2950.

wobei A und B Konstanten sind. Wie man sieht, stimmt diese Gleichung bis zum zweiten Gliede mit der von FALKENHAGEN abgeleiteten überein. Das durch den Koeffizienten B gekennzeichnete Glied enthält ein höheres Glied der Entwicklung, die die elektrostatische Wechselwirkung der Ionen darstellt und deren erstes Glied das Wurzelglied ist. Es ist aber auch gleichzeitig ein Maß für einen anderen, bis jetzt noch nicht theoretisch erfaßten Effekt. Wie JONES und seine Mitarbeiter zeigten, können bei höheren Konzentrationen in der Gleichung (5) noch weitere Glieder höherer Ordnung hinzukommen, die man aber bei Lösungen, deren Konzentration kleiner als 0·01 Mol/l ist, in der Regel nicht zu berücksichtigen braucht.

Um die Konstanten A und B bequem bestimmen zu können, pflegt man aus den gemessenen Werten η/η_0 die Größe

$$\psi = \frac{\eta/\eta_0 - 1}{\sqrt{c}}$$

zu bilden und sie in einem Koordinatensystem gegen die Wurzel aus der molaren Konzentration aufzutragen. Man erhält dann bei Gültigkeit der Gleichung (5) eine Gerade, die die Ordinatenachse im Punkte A schneidet und die Neigung B besitzt. Die auf diese Weise experimentell ermittelten Werte

$$A = \lim_{c \to 0} \left(\frac{\eta/\eta_0 - 1}{\sqrt{c}} \right)$$

stimmten bei Elektrolyten niederen Valenztyps immer gut mit den von der Theorie geforderten überein. Die scheinbaren groben Unstimmigkeiten, die bei Salzen höheren Valenztyps auftraten[1], konnte ich zugunsten der FALKENHAGENschen Theorie klären[2], indem ich zeigte, daß bei Elektrolyten höheren Valenztyps die Funktion $\psi(\sqrt{c})$ nicht notwendig eine Gerade sein muß, sondern oft einen S-förmigen Verlauf zeigt. Die Extrapolation der S-förmigen Kurven bis zu ihrem Schnitt mit der Ordinatenachse ergab auch wieder gute Übereinstimmung der experimentell bestimmten und theoretischen Werte A.

Bei einigen starken Elektrolyten vom Typus 1-2 ($BaCl_2$)[3], 1-3 ($LaCl_3$)[1] und 1-4 ($K_4Fe(CN)_6$)[4] fanden verschiedene Autoren geringe, aber doch außerhalb der Fehlergrenze liegende Abweichungen der theoretisch berechneten A-Werte von den experimentellen. Da

[1]) W. M. COX und J. H. WOLFENDEN, Proc. Roy. Soc. London (A) **145** (1934) 475. [2]) E. ASMUS, Ann. Physik (5) **35** (1939) 1. [3]) G. JONES und M. DOLE, J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 2950. [4]) G. JONES und R. E. STAUFFER, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 2558.

in die theoretische Berechnung die experimentell bestimmten Ionenbeweglichkeiten bei unendlicher Verdünnung eingehen, ist eine Erklärungsmöglichkeit die, daß die Ionenbeweglichkeiten nicht richtig gemessen worden sind. Ein solcher Fall liegt zweifellos beim $K_4[Fe(CN)_6]$ vor, wo zur Berechnung von A, wie ich kürzlich zeigen konnte[1]), ein unrichtiger Wert von $\Lambda_{Fe(CN)_6^{4-}}$ verwendet wurde.

Eine Fehlerquelle könnte auch in einer eventuellen Hydrolyse begründet sein, die sich bei den sehr hohen Verdünnungen bemerkbar machen könnte. Um diese Fehlerquelle auszuschalten, haben Cox und WOLFENDEN[2]) bei der Bestimmung der Zähigkeit wässeriger $LaCl_3$-Lösungen diesen kleine Mengen Salzsäure zugesetzt, ohne allerdings damit eine Verbesserung des A-Wertes ($A_{\text{theor.}} = 0{\cdot}032$, $A_{\text{exp.}} = 0{\cdot}037 \pm 0{\cdot}002$ bei 18° C) zu erreichen.

CHACRAVARTI und PRASAD[3]) hatten entsprechende Versuche mit $CdCl_2$ unternommen und die Zähigkeit von $CdCl_2$ in wässeriger und salzsaurer Lösung bestimmt. Für die salzsauren Lösungen erwarteten sie nicht die Gültigkeit der JONES-DOLE-Gleichung, weil die FALKENHAGENsche Theorie, die ja die JONES-DOLE-Gleichung in erster Näherung ergibt, ein Lösungsmittel ohne eigene Ionen voraussetzt. Das Ergebnis der Messungen war, daß die auf Wasser bezogenen relativen Zähigkeitswerte auch in salzsaurer Lösung durch eine Gleichung vom Typus

$$\eta/\eta_0 = 1 + A \cdot \sqrt{c_{II}} + B \cdot c_{II}$$

(c_{II} = molare Konzentration des gelösten $CdCl_2$) darstellen ließen. Jedoch war der Koeffizient A in salzsaurer Lösung gegenüber dem in wässeriger Lösung erniedrigt. CHACRAVARTI und PRASAD glaubten diese beiden Befunde auf eine Bildung von $CdCl_4^{2-}$-Komplexionen zurückführen zu dürfen.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit[4]) haben nun dieselben Autoren salzsaure Lösungen von $BaCl_2$ und $MgCl_2$ untersucht. Ihr Ziel war erstens, wegen der Unmöglichkeit der Bildung von Komplexionen bei diesen Salzen eine Abweichung der Werte η/η_0 von der JONES-DOLE-Gleichung zu finden, und zweitens im Falle, daß wider Erwarten doch die JONES-DOLE-Gleichung gelten sollte, die Ab-

[1]) E. ASMUS, Z. Elektrochem. **46** (1940). [2]) W. M. Cox und J. H. WOLFENDEN, Proc. Roy. Soc. London (A) **145** (1934) 475. [3]) A. S. CHACRAVARTI und B. PRASAD, J. Ind. Chem. Soc. **15** (1938) 479. [4]) A. S. CHACRAVARTI und B. PRASAD, Trans. Faraday Soc. **36** (1940) 561.

hängigkeit der A-Werte von der Konzentration der Salzsäure c_I (Grundelektrolyt) festzustellen.

Das Ergebnis dieser Messungen war, daß die auf Wasser bezogene relative Zähigkeit η/η_0 sich darstellen ließ als

$$\eta/\eta_0 = \eta_{HCl}/\eta_0 + A \cdot \sqrt{c_{II}} + B \cdot c_{II}, \tag{6}$$

wobei c_{II} die molare Konzentration der Hauptelektrolyte $BaCl_2$ bzw. $MgCl_2$ bedeutet.

Gegenüber der üblichen Gleichung von JONES und DOLE finden die Verfasser also insofern eine Änderung für die salzsauren Lösungen, daß an Stelle der Eins auf der rechten Seite der Gleichung die auf Wasser bezogene relative Zähigkeit der Salzsäure von der beim Versuch verwendeten Konzentration tritt.

Die A-Koeffizienten erwiesen sich als von der Konzentration der Salzsäure abhängig, und zwar so, daß sie mit wachsender Salzsäurekonzentration kleiner wurden. Bei verschwindender HCl-Konzentration näherten sie sich bei $BaCl_2$ dem Werte $A = 0{,}016$ ($A_{\text{theor.}} = 0{,}0152$ bei 35° C); in wässeriger Lösung war hingegen der Wert $A = 0{,}018$ ermittelt worden.

CHACRAVARTI und PRASAD ziehen aus diesem Befund den Schluß, daß sie eine Methode gefunden hätten, durch die hydrolytische Störungen bei der Bestimmung der A-Koeffizienten eliminiert werden könnten.

Die folgenden Ausführungen bringen eine Kritik der Messungen von CHACRAVARTI und PRASAD auf Grund eigener Messungen des Verfassers; sie zeigen, daß die auf Wasser bezogene relative Zähigkeit von wässerigen Mischlösungen starker Elektrolyte, bei denen die eine Komponente eine konstante Konzentration besitzt, nur in einem beschränkten Konzentrationsbereich und da nur in erster Näherung durch eine Gleichung der von CHACRAVARTI und PRASAD angegebenen Art beschrieben werden kann.

II.

Vor einiger Zeit habe ich zum Zwecke der Prüfung der ONSAGER-FUOSSschen Theorie der Zähigkeit von Gemischen wässeriger Lösungen starker Elektrolyte[1]) Versuche über die Viscosität von Gemischen wässeriger Lösungen von $CuSO_4 - KCl$ und $CuSO_4 - H_2SO_4$ angestellt[2]). Die erwähnte Theorie fordert als Folge der elektrostatischen

[1]) L. ONSAGER und R. M. FUOSS, J. physic. Chem. **36** (1932) 2689.

[2]) E. ASMUS, Ann. Physik (5) **36** (1939) 166.

Wechselwirkung der Ionen im Gebiete unendlich hoher Verdünnung eine Zähigkeitserhöhung gegenüber dem reinen Wasser vom Betrage

$$\Delta\eta = \eta - \eta_0 = a' \cdot \sqrt{\Gamma}\,. \tag{7}$$

Die relative Zähigkeit einer Lösung mit mehreren Ionensorten ist hiernach

$$\eta/\eta_0 = 1 + a \cdot \sqrt{\Gamma}\,. \tag{8}$$

Hierbei bedeutet $\Gamma = \sum c_i z_i^2$ die gesamte ionale Konzentration und a eine Konstante, deren Berechnung im einzelnen in der vorhergehenden Arbeit[1]) beschrieben ist. Wie die Versuche gezeigt haben, läßt sich die relative Zähigkeit eines Gemisches konstanten Mischungsverhältnisses in einem weiten Konzentrationsbereich durch eine Gleichung derselben Art, wie sie für Lösungen reiner Substanzen gilt, darstellen: es ist

$$\eta/\eta_0 = 1 + a \cdot \sqrt{\Gamma} + b \cdot \Gamma\,. \tag{9}$$

Die Koeffizienten a und b sind Funktionen des Mischungsverhältnisses. Sie wurden experimentell durch Auftragung von $\frac{\eta/\eta_0 - 1}{\sqrt{\Gamma}}$ gegen $\sqrt{\Gamma}$ als Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinatenachse bzw. als Neigung der Geraden ermittelt. Die durch den Versuch ermittelten Werte a wurden mit den theoretisch berechneten verglichen und ergaben eine gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment. Auch CHACRAVARTI und PRASAD[2]) haben ähnliche Messungen an den Gemischen $NaCl - BaCl_2$ und $NaCl - MgCl_2$ durchgeführt und finden, daß die relative Zähigkeit ihrer Gemische sich darstellen läßt als

$$\eta/\eta_0 = 1 + A \cdot \sqrt{C} + B \cdot C\,, \tag{10}$$

wobei $C = c_{\mathrm{I}} + c_{\mathrm{II}}$ (c_{I} und c_{II} sind die molaren Teilkonzentrationen der gelösten Stoffe) die gesamte molare Konzentration bedeutet. Diese Gleichungsform ist vollkommen gleichwertig mit der von mir gefundenen; zwischen den Koeffizienten a und A, sowie b und B bestehen die Beziehungen

$$A = a \cdot \sqrt{F}\,, \qquad \text{sowie} \qquad B = b \cdot F\,,$$

wobei

$$F = \frac{c_{\mathrm{I}} \sum_i \nu_i z_i^2 + c_{\mathrm{II}} \sum_j \nu_j z_j^2}{c_{\mathrm{I}} + c_{\mathrm{II}}}$$

ist. Der Summationsindex i bezieht sich hierbei auf die Ionen der ersten Mischungskomponente, der Index j auf die der zweiten Komponente. Für ein bestimmtes Mischungspaar ist hiernach der Faktor F

[1]) E. ASMUS, Z. physik. Chem. (B) **47** (1940) 357. [2]) A. S. CHACRAVARTI und B. PRASAD, Trans. Faraday Soc. **36** (1940) 557.

nur vom Mischungsverhältnis c_{II}/c_I abhängig. Man erhält demnach sowohl bei Auftragung von $\Psi = \frac{\eta/\eta_0 - 1}{\sqrt{\Gamma}}$ gegen $\sqrt{\Gamma}$, als auch bei Auftragung von $\psi = \frac{\eta/\eta_0 - 1}{\sqrt{C}}$ gegen $\sqrt{C}$ stets eine gerade Linie, nur sind die Neigungen und Ordinatenabschnitte der Geraden verschieden. Dabei sei nochmals hervorgehoben, daß die Funktionen $\Psi(\sqrt{\Gamma})$ und $\psi(\sqrt{C})$ dann gerade Linien sind, wenn in einer Lösung konstanten Mischungsverhältnisses beide Bestandteile gleichmäßig verdünnt werden.

Chacravarti und Prasad führen nun, wie bereits erwähnt, Zähigkeitsmessungen an Gemischen derart durch, daß in einer wässerigen Salzsäurelösung von konstanter Säurekonzentration verschiedene Mengen $BaCl_2$ oder $MgCl_2$ gelöst werden und die Zähigkeit dieser Gemische als Funktion der Konzentration des gelösten Salzes untersucht wird. Die Verfasser finden hierbei die bereits erwähnte Gleichung (6). Die Koeffizienten A werden bei ihren Messungen mit wachsender Säurekonzentration kleiner und nehmen oberhalb einer gewissen Konzentration den Wert Null an; die Koeffizienten B hingegen wachsen zunächst mit steigender Säurekonzentration, um dann wieder kleiner zu werden. Chacravarti und Prasad sind von dem Ergebnis ihrer Messungen überrascht, stellen aber nicht die Frage, ob überhaupt ihre Gleichung (6) mit den von ihnen selbst und von mir gefundenen Gleichungen (10) und (9) verträglich ist. Es soll nun im folgenden gezeigt werden, daß beide Gleichungstypen nicht gleichzeitig bestehen können.

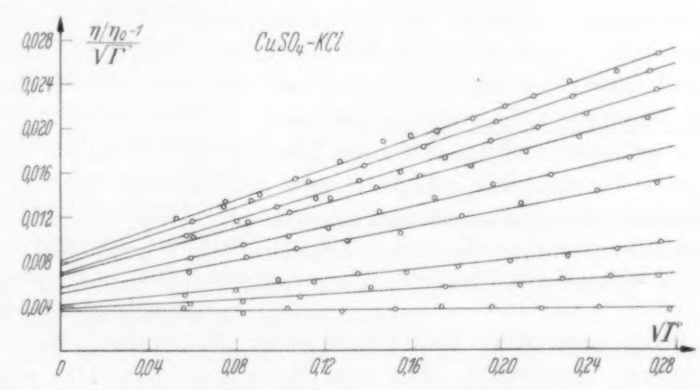


Abb. 1. Verlauf der Funktion $\frac{\eta/\eta_0 - 1}{\sqrt{\Gamma}} = \Psi(\sqrt{\Gamma})$ für $CuSO_4$—KCl-Gemische.

Bei den von mir durchgeführten Messungen ergab sich für die Funktion $\Psi(\sqrt{\Gamma})$ beim Mischungspaar $CuSO_4 - KCl$ eine Geradenschar, deren Parameter das Mischungsverhältnis ist und die in Abb. 1 dargestellt ist.

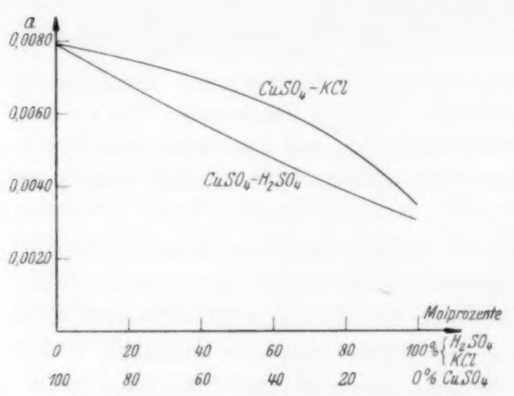


Abb. 2. Verlauf des Koeffizienten a als Funktion des Mischungsverhältnisses bei $CuSO_4 - KCl$- und $CuSO_4 - H_2SO_4$-Gemischen.

Eine entsprechende Kurvenschar ergab sich auch für das andere Mischungspaar. Aus den ermittelten Kurvenscharen können die Koeffizienten a und b entnommen werden. Sie sind in den Abb. 2 und 3 graphisch dargestellt.

Ψ ist hiermit eine Funktion von $\sqrt{\Gamma}$ und dem Prozentgehalt $p = \frac{100\, c_{II}}{c_I + c_{II}}$ und wird daher in dreidimensionaler Darstellung durch eine Fläche im Raume dargestellt. Man kann diese Flächen bei den beiden erwähnten Mischungspaaren leicht modellmäßig herstellen; die Abb. 4 zeigt die beiden Gipsmodelle.

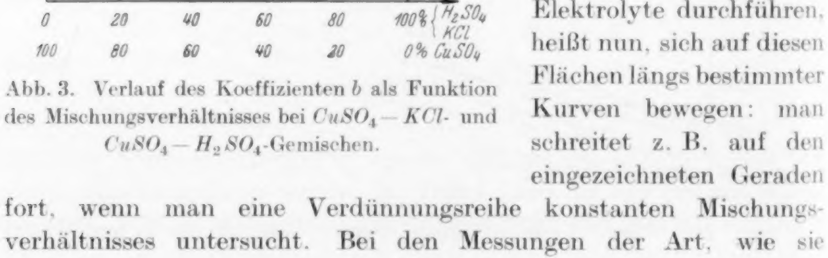


Abb. 3. Verlauf des Koeffizienten b als Funktion des Mischungsverhältnisses bei $CuSO_4 - KCl$- und $CuSO_4 - H_2SO_4$-Gemischen.

Messungen der Zähigkeit an Gemischen wässeriger Lösungen starker Elektrolyte durchführen, heißt nun, sich auf diesen Flächen längs bestimmter Kurven bewegen: man schreitet z. B. auf den eingezeichneten Geraden fort, wenn man eine Verdünnungsreihe konstanten Mischungsverhältnisses untersucht. Bei den Messungen der Art, wie sie CHACRAVARTI und PRASAD durchführen, bewegt man sich hingegen auf gekrümmten Kurven, die nicht bei $\Gamma = 0$ beginnen, sondern

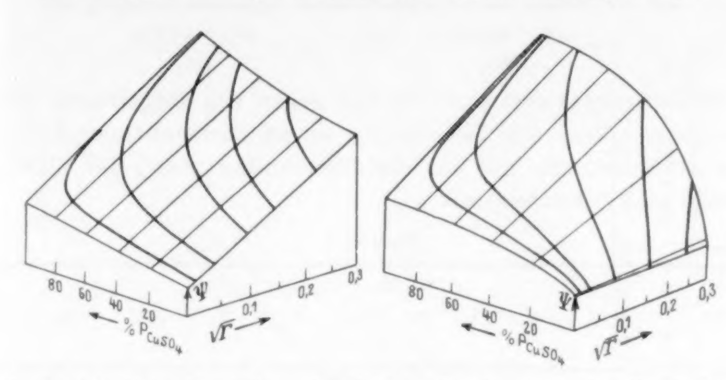


Abb. 4. Modellmäßige Darstellung der Flächen $\Psi = f(p, \sqrt{\Gamma})$ für die Mischungen $CuSO_4 - H_2SO_4$ und $CuSO_4 - KCl$.

bei demjenigen Werte von Γ, den die als Lösungsmittel verwendete Salzsäure aufweist. Da CHACRAVARTI und PRASAD als Lösungsmittel die wässerigen Lösungen desjenigen Elektrolyten ihres Mischungspaares verwenden, der die kleinere Zähigkeit besitzt, habe ich entsprechend angenommen, daß in wässerigen Lösungen von KCl bzw. H_2SO_4 zusätzlich Kupfersulfat gelöst wird. Dabei wird sowohl p als auch Γ geändert und, da man a und b als Funktion von p kennt, läßt sich nach Gleichung (9) Ψ ausrechnen. So findet man die auf den Flächen eingezeichneten gekrümmten Kurven. Auf jeder Fläche sind jeweils fünf solcher Kurven aufgetragen. Sie gelten für: $CuSO_4$ gelöst in wässerigen KCl-Lösungen der molaren Konzentrationen 0·00003; 0·0003; 0·003; 0·03 und 0·012 Mol/l; sowie $CuSO_4$ gelöst in wässerigen Schwefelsäurelösungen der molaren Konzentrationen 0·0000167, 0·000267, 0·0015, 0·00333 und 0·008 Mol/l. Aus dem Verlauf der Kurven sieht man deutlich, daß in sehr verdünnten Lösungen kleine $CuSO_4$-Zusätze — ohne nennenswerte Γ-Änderungen hervorzurufen — eine Erhöhung von Ψ bewirken und daß schon bei mäßigen Zusätzen das Kupfersulfat eine Zähigkeit aufweist, als wäre es in reinem Wasser gelöst; bei höheren Konzentrationen der Grundlösung ändern sich Γ und Ψ gleichmäßiger und die asymptotische Annäherung an die Viscosität von $CuSO_4$ in wässeriger Lösung erfolgt viel langsamer als bei kleinen Konzentrationen.

Aus Gleichung (9) unter Berücksichtigung der Abhängigkeit von a und b von p lassen sich aber für Messungen dieser Art nicht nur die Werte $\Psi = \frac{\eta/\eta_0 - 1}{\sqrt{\Gamma}}$ ausrechnen, sondern auch neue Werte

$$\chi = \frac{\eta/\eta_0 - \eta_{H_2SO_4}/\eta_0}{\sqrt{c_{II}}} \quad \text{bzw.} \quad \chi = \frac{\eta/\eta_0 - \eta_{KCl}/\eta_0}{\sqrt{c_{II}}},$$

die nach CHACRAVARTI und PRASAD gegen $\sqrt{c_{II}}$ aufgetragen, gerade Linien sein sollen. Die Berechnung sei an nachstehender Tabelle 1 näher erläutert. Sie gilt für die Berechnung von χ für $CuSO_4$ in 0·000267 mol. Schwefelsäure.

Tabelle 1.

c_{II}	$\sqrt{c_{II}}$	$c_I + c_{II}$	Γ	$\sqrt{\Gamma}$	$\frac{100\, c_{II}}{c_I + c_{II}}$ %	a	b	η/η_0	$\eta/\eta_0 - \eta_I/\eta_0$	χ
0·00002	0·00447	0·000287	0·0018	0·0420	7·0	0·00331	0·0480	1·000224	0·000027	0·005[illegible]
0·00010	0·0100	0·000367	0·0024	0·0490	27·2	0·00415	0·0507	1·000326	0·000129	0·012[illegible]
0·00030	0·0173	0·000567	0·0040	0·0632	52·9	0·00533	0·0552	1·000558	0·000361	0·020[illegible]
0·00100	0·0316	0·001267	0·0096	0·0980	79·0	0·00669	0·0621	1·001251	0·001054	0·033[illegible]
0·00300	0·0548	0·003267	0·0256	0·1600	91·8	0·00740	0·0656	1·002863	0·002666	0·048[illegible]
0·00500	0·0707	0·005267	0·0416	0·2040	94·9	0·00760	0·0664	1·004310	0·004113	0·058[illegible]
0·00800	0·0894	0·008267	0·0656	0·2561	96·5	0·00770	0·0669	1·006367	0·006170	0·069[illegible]
0·01200	0·1095	0·012267	0·0976	0·3124	97·8	0·00778	0·0672	1·008990	0·008793	0·080[illegible]
0·02000	0·1414	0·020267	0·1616	0·4020	98·7	0·00784	0·0676	1·014073	0·013876	0·098[illegible]

Auf die eben beschriebene Art wurden nun die χ-Werte für $CuSO_4$ in H_2SO_4 und $CuSO_4$ in KCl für verschiedene Konzentrationen der Grundlösung berechnet und graphisch in den Abb. 5 und 6 dargestellt.

Wie man besonders gut der Abb. 6 entnimmt, ist der Verlauf der $\chi(\sqrt{c_{II}})$-Kurven ein S-förmiger. Die Kurven beginnen alle im Koordinatenursprung, krümmen sich zunächst nach oben, durchlaufen ein Wendegebiet, um dann asymptotisch in eine Gerade überzugehen. Dieser Typus ist besonders gut ausgeprägt bei kleinen Konzentrationen der Grundlösung und artet dann mit steigender Konzentration derselben immer mehr aus. Daß die Kurven diesen prinzipiellen Verlauf haben, läßt sich durch nachfolgende kleine Rechnung leicht zeigen.

Die Zähigkeit der Mischung η sei gegeben durch die Gleichung $\eta/\eta_0 = 1 + A \cdot \sqrt{C} + B \cdot C$; die gesamte molare Konzentration der Mischung C setze sich zusammen aus c_I der konstanten Konzentration der Grundsubstanz und der variablen Konzentration des zusätzlich gelösten Hauptelektrolyten c_{II}. Es ist dann

$$\eta/\eta_0 = 1 + A \cdot \sqrt{C} + B \cdot C = 1 + A \cdot \sqrt{c_I + c_{II}} + B(c_I + c_{II})$$

sowie

$$\eta_I/\eta_0 = 1 + A_I \cdot \sqrt{c_I} + B_I \cdot c_I .$$

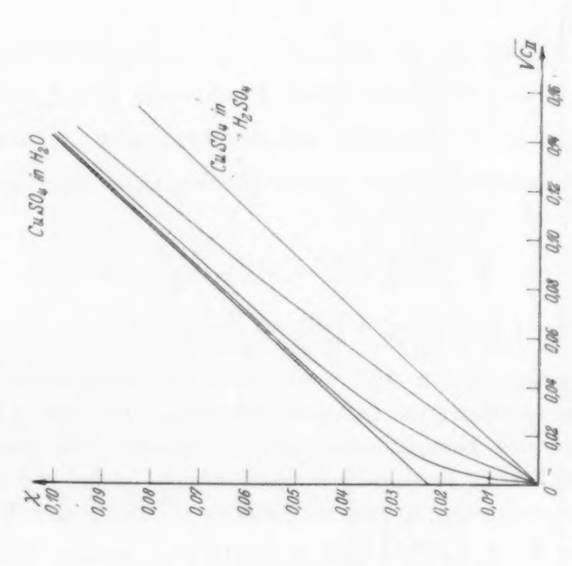


Abb. 5. Verlauf der Funktion $\chi(\sqrt{c_{II}})$ für $CuSO_4$ in H_2SO_4 der molaren Konzentrationen 0, 0'0000167, 0'000267, 0'00333, 0'0333 Mol/l.

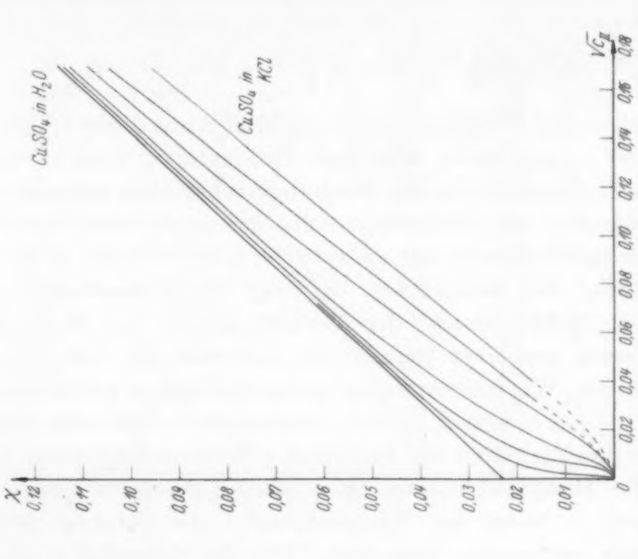


Abb. 6. Verlauf der Funktion $\chi(\sqrt{c_{II}})$ für $CuSO_4$ in KCl der molaren Konzentrationen 0, 0'00003, 0'0003, 0'003, 0'03, 0'1, 0'3 Mol/l.

Die von CHACRAVARTI und PRASAD gemessene Funktion χ ergibt sich hieraus zu

$$\chi = \frac{\eta/\eta_0 - \eta_I/\eta_0}{\sqrt{c_{II}}} = A\sqrt{\frac{c_I + c_{II}}{c_{II}}} - A_I\sqrt{\frac{c_I}{c_{II}}} + B\frac{c_I + c_{II}}{\sqrt{c_{II}}} - B_I\frac{c_I}{\sqrt{c_{II}}}. \tag{11}$$

Der Verlauf der Funktion $\chi(\sqrt{c_{II}})$ ergibt sich aus dieser Gleichung für jeden Wert c_{II} und jeden beliebigen Parameter c_I, wenn A und B analytisch oder graphisch für alle Mischungsverhältnisse bekannt sind. Für die Diskussion des Verlaufes müßte der analytische Ausdruck für A und B bekannt sein; der analytische Ausdruck für A ist, wie bereits erwähnt, sehr kompliziert, derjenige für B überhaupt noch nicht bekannt, jedoch weicht der Verlauf sowohl von A als auch von B nur wenig von einer Geraden ab, wie man den Abb. 7 und 8 entnehmen kann. Wir müssen daher unsere Diskussion auf die beiden Grenzfälle: 1. $c_{II} \ll c_I$ und 2. $c_{II} \gg c_I$ beschränken. Der erste Grenzfall gibt uns das Verhalten der Funktion χ für verschwindende Konzentration des Hauptelektrolyten, der zweite Grenzfall dagegen das Verhalten von χ, wenn der Hauptelektrolyt die konstant gelöste Grundsubstanz bei weitem überwiegt. Für den Grenzfall 1 können wir nun A und B in eine Potenzreihe entwickeln und erhalten

$$A = A_I + \frac{c_{II}}{c_I + c_{II}} A_I' + \left(\frac{c_{II}}{c_I + c_{II}}\right)^2 \frac{A_I''}{2!} + \cdots,$$

$$B = B_I + \frac{c_{II}}{c_I + c_{II}} B_I' + \left(\frac{c_{II}}{c_I + c_{II}}\right)^2 \frac{B_I''}{2!} + \cdots,$$

dabei sind A_I', A_I'', B_I', B_I'' die ersten und zweiten Ableitungen der in den Abb. 7 und 8 dargestellten Funktionen $A = f_A\left(\frac{c_{II}}{c_I + c_{II}}\right)$ und $B = f_B\left(\frac{c_{II}}{c_I + c_{II}}\right)$ in den Punkten mit den Ordinaten A_I bzw. B_I. Mit diesen Reihenentwicklungen unter gleichzeitiger Berücksichtigung, daß $c_{II} \ll c_I$ ist, ergibt sich für χ

$$\chi = A_I'\sqrt{\frac{c_{II}}{c_I}} + \frac{A_I''}{2!}\left(\frac{c_{II}}{c_I}\right)^{3/2} + B_I'\sqrt{c_{II}} + \frac{B_I''}{2!\,c_I}\cdot c_{II}^{3/2} + \cdots,$$

$$\chi = \left(\frac{A_I'}{\sqrt{c_I}} + B_I'\right)c_{II}^{1/2} + \left(\frac{A_I''}{2!\,c_I^{3/2}} + \frac{B_I''}{2!\,c_I}\right)c_{II}^{3/2} + \cdots. \tag{12}$$

Wird χ wie in den Abb. 5 und 6 in einem Koordinatensystem gegen $\sqrt{c_{II}}$ aufgetragen, so bedeutet Gleichung (12), daß χ für $c_{II} \to 0$ geradlinig in den Koordinatenursprung einläuft. Die Neigung, mit der die Annäherung an den Nullpunkt erfolgt, ist bei gleicher Grundsubstanzkonzentration c_I um so größer, je steiler der Verlauf der Funktionen $A = f_A\left(\frac{c_{II}}{c_I + c_{II}}\right)$ und $B = f_B\left(\frac{c_{II}}{c_I + c_{II}}\right)$ in den Punkten mit

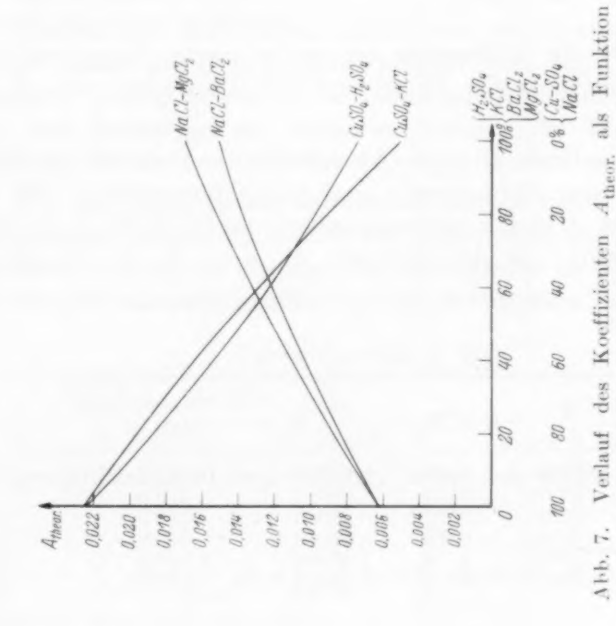


Abb. 7. Verlauf des Koeffizienten $A_{\text{theor.}}$ als Funktion des Mischungsverhältnisses bei den Gemischen $CuSO_4 - KCl$, $CuSO_4 - H_2SO_4$, $NaCl - BaCl_2$ und $NaCl - MgCl_2$.

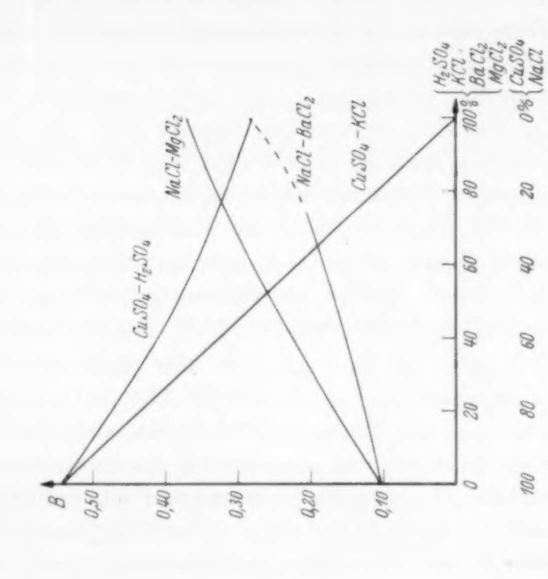


Abb. 8. Verlauf des Koeffizienten B als Funktion des Mischungsverhältnisses bei den Gemischen $CuSO_4 - KCl$, $CuSO_4 - H_2SO_4$, $NaCl - BaCl_2$ und $NaCl - MgCl_2$.

den Ordinaten A_I und B_I erfolgt, hängt also davon ab, welcher Elektrolyt zur Herstellung der Grundlösung verwendet wird. Bei gleichem Grundelektrolyt verläuft $\chi(\sqrt{c_{II}})$ nach dem Koordinatenursprung um so steiler, je kleiner c_I ist. Die Annäherung an den Nullpunkt erfolgt aus dem ersten Quadranten, also mit positiver Neigung für χ, wenn A'_I und B'_I positiv sind, wie es ja auch bei den von uns angenommenen Fällen $CuSO_4$ in H_2SO_4 und $CuSO_4$ in KCl ist; sie erfolgt jedoch mit negativer Neigung aus dem vierten Quadranten, wenn A'_I und B'_I negativ sind, wenn wir also z. B. $CuSO_4$ als Grundelektrolyt verwenden und H_2SO_4 oder KCl in variabler Konzentration zusetzen. Vergleiche hierzu die Abb. 9.

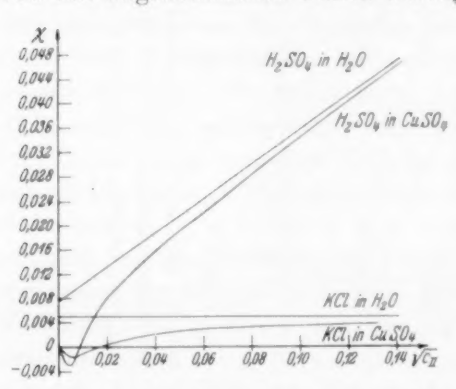


Abb. 9. Verlauf der Funktion $\chi(\sqrt{c_{II}})$ für H_2SO_4 in $3 \cdot 10^{-5}$ mol. $CuSO_4$ und KCl in $3 \cdot 10^{-5}$ mol. $CuSO_4$.

Nach Verlassen des Koordinatenursprunges und anfänglich geradlinigem Verlauf krümmt sich die Kurve $\chi(\sqrt{c_{II}})$ nach oben wegen der höheren Glieder in der Gleichung (12); wie stark sich die Krümmung bemerkbar macht, hängt, wie man leicht übersieht, von der Größe und dem Vorzeichen von A''_I und B''_I ab.

Der zweite Grenzfall $c_{II} \gg c_I$ beschreibt das Verhalten der Funktion χ in größerer Entfernung vom Koordinatenursprung. Wir entwickeln wieder A und B in Potenzreihen; die Entwicklung geschieht jetzt im Punkte mit der Ordinate A_{II} bzw. B_{II} der Funktionen $A = F_A\left(\frac{c_I}{c_I + c_{II}}\right)$ sowie $B = F_B\left(\frac{c_I}{c_I + c_{II}}\right)$. Es ist jetzt ähnlich wie oben

$$A = A_{II} + \frac{c_I}{c_I + c_{II}} A'_{II} + \cdots$$

und

$$B = B_{II} + \frac{c_I}{c_I + c_{II}} B'_{II} + \cdots.$$

Hieraus ergibt sich unter gleichzeitiger Berücksichtigung, daß $c_{II} \gg c_I$ ist

$$\chi = \overbrace{A_{II} + B_{II}\sqrt{c_{II}}}^{1} + \overbrace{A'_{II}\frac{c_I}{c_{II}}}^{2} - \overbrace{A_I\sqrt{\frac{c_I}{c_{II}}}}^{3} + \overbrace{B'_{II}\frac{c_I}{\sqrt{c_{II}}}}^{4} - \overbrace{B_I\frac{c_I}{\sqrt{c_{II}}}}^{5} + \cdots. \quad (13)$$

Für die in Wasser gelöste Substanz II ($c_I = 0$) gilt ferner

$$\chi_{II} = A_{II} + B_{II} \cdot \sqrt{c_{II}} = \psi_{II}.$$

Man entnimmt der Gleichung (13) leicht, daß sich die Funktion $\chi(\sqrt{c_{II}})$ mit wachsendem c_{II} asymptotisch der Geraden $\psi_{II}(\sqrt{c_{II}})$ nähert.

Da der Verlauf der Funktionen $A = F_A\left(\frac{c_I}{c_I + c_{II}}\right)$ und $B = F_B\left(\frac{c_I}{c_I + c_{II}}\right)$ monoton ist, müssen bei positiven Werten von A'_I und B'_I (also $A_{II} > A_I$ und $B_{II} > B_I$, wie es z. B. bei $CuSO_4$ in H_2SO_4 ist) A'_{II} und B'_{II} negativ sein. Die Funktion χ muß sich daher, da A_I stets positiv ist, der Geraden $\psi_{II}(\sqrt{c_{II}})$ von unten her nähern, wenn nicht B_I einen stark negativen Wert hat, was aber nur selten vorkommt.

Für den Fall, daß $A_I > A_{II}$ und $B_I > B_{II}$ (KCl oder H_2SO_4 in $CuSO_4$), sind A'_{II} und B'_{II} positiv, jedoch bedingen auch hier wieder, wegen des stets positiven Vorzeichens von A_I, die Glieder 2 und 3 eine Annäherung an ψ von unten her, während die Glieder 4 und 5, besonders bei stark negativen B_I-Werten (B_{II} müßte dann allerdings noch stärker negativ sein), eine Annäherung von oben her erzwingen können. Doch ist eine Annäherung von oben nicht sehr wahrscheinlich und wird, wegen der allgemein festgestellten Zunahme der B-Werte mit der Temperatur, mit wachsender Temperatur immer unwahrscheinlicher.

Chacravarti und Prasad finden nun, wie bereits erwähnt, für die auf Wasser bezogene relative Zähigkeit von $BaCl_2$ und $MgCl_2$ in salzsaurer Lösung allgemein die Gleichung (6). Nachstehend seien nach den Messungen der indischen Autoren die Konstanten der Gleichung für die verschiedenen Lösungen zusammengestellt.

Wie der Originalarbeit entnommen werden kann, ist bei keiner Messung eine kleinere $MgCl_2$- oder $BaCl_2$-Konzentration als 0·001 Mol/l untersucht worden; es war also $\sqrt{c_{II}}$ stets größer als 0·03. Wie man aus der Zusammenstellung der A- und B-Werte in Tabelle 2 und 3

Tabelle 2. $BaCl_2$ in HCl.

Mol.-Konz. der HCl c_1 Mol/l	$\frac{\eta_{HCl}}{\eta_0}$	A	B
0·002	1·0004	0·014	0·240
0·004	1·0006	0·012	0·260
0·007	1·0009	0·009	0·280
0·010	1·0012	0·006	0·270
0·015	1·0016	0	0·322
0·050	1·0044	0	0·295

Tabelle 3. $MgCl_2$ in HCl.

Mol.-Konz. der HCl c_1 Mol/l	$\frac{\eta_{HCl}}{\eta_0}$	A	B
0·0025	1·0005	0·014	0·400
0·0050	1·0007	0·011	0·415
0·0075	1·0010	0·008	0·430
0·0100	1·0012	0·004	0·445
0·0125	1·0014	0·002	0·450
0·0500	1·0044	0	0·430

ersehen kann, nehmen die A-Koeffizienten bei wachsender HCl-Konzentration stetig ab, die B-Koeffizienten hingegen nehmen erst zu, um dann wieder schwach zu fallen. Man braucht nur einen Blick auf die Abb. 5 zu werfen, die den Verlauf der χ-Werte für $CuSO_4$ in H_2SO_4 wiedergibt, um das Ergebnis der Messungen von CHACRAVARTI und PRASAD deuten zu können. Auch bei diesem Mischungspaar ist oberhalb $\sqrt{c_{II}} = 0·03$ der Verlauf der Funktion $\chi(\sqrt{c_{II}})$ praktisch von einer Geraden nicht zu unterscheiden. Man kommt daher leicht in die Versuchung, diese „Geraden", wenn man mit den Messungen nicht genügend weit in das Gebiet hoher Verdünnungen vordringt, bis zum Schnitt mit der Ordinatenachse zu extrapolieren und erhält so scheinbare A-Werte, die tatsächlich mit wachsender Säurekonzentration immer kleiner werden. Auch die scheinbaren Neigungen der „Geraden" zeigen denselben Verlauf wie bei CHACRAVARTI und PRASAD: die „Geraden" werden zunächst immer steiler, um dann wieder flacher zu verlaufen.

Offensichtlich liegen bei den Mischungspaaren $BaCl_2 - HCl$ und $MgCl_2 - HCl$ die Verhältnisse ganz ähnlich. Daß es aber nicht immer so zu sein braucht, zeigt das Mischungspaar $CuSO_4 - KCl$. Auch hier würde man bei nicht genügend weitem Vordringen in das Gebiet hoher Verdünnungen scheinbare Geradlinigkeit der Funktion $\chi(\sqrt{c_{II}})$ finden, doch würde man oberhalb einer gewissen Konzentration der Grundlösung negative „A-Werte" erhalten, die sowohl nach der FALKENHAGENschen als auch nach der ONSAGER-FUOSSschen Theorie ausgeschlossen sind.

Daß die Messungen von CHACRAVARTI und PRASAD außerdem mit nicht zu unterschätzenden Meßfehlern behaftet sind, mögen ihre Messungen der Zähigkeit reiner Salzsäure, $BaCl_2$ in 0·002 mol. HCl und $BaCl_2$ in 0·05 mol. HCl zeigen. Sie finden für die relative Zähigkeit von HCl die Gleichung $\eta/\eta_0 = 1 + 0·006 \cdot \sqrt{c_I} + 0·060 \cdot c_I$, für die beiden

salzsauren $BaCl_2$-Lösungen $\eta/\eta_0 = 1{\cdot}0004 + 0{\cdot}014 \cdot \sqrt{c_{II}} + 0{\cdot}240 \cdot c_{II}$ (0·002 mol. HCl) und $\eta/\eta_0 = 1{\cdot}0044 + 0{\cdot}295 \cdot c_{II}$ (0·05 mol. HCl). Die Meßwerte mit den hindurchgelegten Geraden zeigt nachstehende Abb. 10. Wie man leicht sieht, streuen die Werte sehr stark, und es braucht z. B. die Gerade für reine HCl nicht unbedingt so gelegt zu werden, wie es die beiden Verfasser tun. Ja, die FALKENHAGENsche Theorie, die sich in fast allen Fällen quantitativ als richtig erwiesen hat, verlangt für HCl bei 35° C einen viel kleineren Wert für A, nämlich $A = 0{\cdot}00229$.

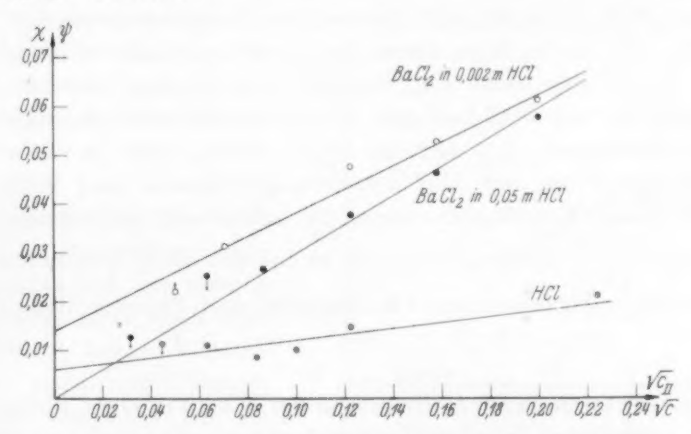


Abb. 10. Verlauf der Funktion $\chi(\sqrt{c_{II}})$ für $BaCl_2$ in 0·002 mol. HCl und $BaCl_2$ in 0·05 mol. HCl, sowie der Funktion $\psi(\sqrt{c})$ für HCl nach CHACRAVARTI und PRASAD.

III.

Ganz abgesehen von der im vorstehenden gegebenen Kritik der Arbeit von CHACRAVARTI und PRASAD hat die Frage nach der Zähigkeit von Gemischen von Lösungen starker Elektrolyte, wobei die eine Mischungskomponente während der ganzen Messung in konstant bleibender Konzentration vorliegt, noch eine weitere Bedeutung. Es wird damit die Frage nach dem Einfluß von Verunreinigungen auf gemessene Zähigkeitswerte erörtert. Das Wasser, das im Laboratorium als Leitfähigkeitswasser bequem herstellbar ist, hat in der Regel eine spezifische Leitfähigkeit von der Größenordnung $1 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$. Dieses Wasser besitzt also, wenn auch kleine so doch immerhin meßbare, elektrolytische Verunreinigungen, die im wesentlichen durch Kohlensäure und Ammoniak, aber auch andere (durch örtliche Umstände bedingte) Stoffe hervorgerufen werden. Das bei meinen

eigenen Versuchen verwendete Leitfähigkeitswasser z. B., mit dem oben genannten Leitfähigkeitswert, zeigte stets eine kleine Abweichung vom p_H-Wert 7 nach der sauren Seite hin. Es ist also bei den Versuchen an Lösungen reiner Substanzen so, daß diese Substanzen nicht in Wasser, sondern in elektrolytischen Lösungen aufgelöst sind, und die elektrolytische Verunreinigung bleibt während der ganzen Messung in konstanter, aber unbekannter Konzentration vorhanden. Wie wirkt sich nun eine solche Verunreinigung aus? Wir wollen annehmen, daß das Wasser durch Spuren von KCl verunreinigt sei, und daß wir darin zum Zwecke der Zähigkeitsmessung $CuSO_4$ auflösen. Wir beobachten wieder einen gewissen relativen Zähigkeitswert. Es ist aber nicht η/η_0, sondern η/η_{KCl}, wenn wir mit η die Zähigkeit der mit KCl-haltigem Wasser hergestellten Kupfersulfatlösung bezeichnen; η_{KCl} tritt an Stelle von η_0, weil ja unsere Bezugsflüssigkeit das mit KCl verunreinigte Wasser ist. Wenn wir nun in einem Koordinatensystem die scheinbare ψ-Funktion, also $\psi_{\text{schein}} = \frac{\eta/\eta_{KCl} - 1}{\sqrt{c}}$ auftragen, so ist es bis auf einen unwesentlichen Faktor die χ-Funktion von CHACRAVARTI und PRASAD, denn es ist

$$\frac{\eta/\eta_{KCl} - 1}{\sqrt{c}} = \frac{1}{\eta_{KCl}/\eta_0} \cdot \frac{\eta/\eta_0 - \eta_{KCl}/\eta_0}{\sqrt{c}} = \frac{1}{\eta_{KCl}/\eta_0} \cdot \chi. \tag{14}$$

Zur zahlenmäßigen Abschätzung der Wirkung einer kleinen im Wasser enthaltenen Verunreinigung nehmen wir an, daß die spezifische Leitfähigkeit des Wassers $\varkappa = 1 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^{-1}$ sei. Sie ist hervorgerufen durch eine Salzkonzentration $c_{KCl} = 1000\ \varkappa/\Lambda_\infty$ (Λ_∞ = Äquivalentfähigkeit von KCl bei unendlicher Verdünnung). Die molare Konzentration des KCl ist also von der Größenordnung $6 \cdot 10^{-6}$ Mole/l. Für eine fünfmal höhere Konzentration $c_{KCl} = 3 \cdot 10^{-5}$ ist in Abb. 6 der Verlauf der Funktion $\chi(\sqrt{c_{II}})$ eingetragen. Sie ist bis auf den Faktor $\frac{1}{\eta_{KCl}/\eta_0}$, der aber bis auf Bruchteile eines Promille gleich Eins ist, mit der Funktion ψ_{schein} identisch. Die Abweichung von der $CuSO_4$-Geraden ist bei höheren Konzentrationen selbst bei dieser starken Verunreinigung verhältnismäßig gering. Kurven dieser Art (aber mit wesentlich kleineren absoluten Abweichungen) konnten von mir gelegentlich ungewollt beobachtet werden; es war stets dann der Fall, wenn das verwendete Wasser eine zu hohe Leitfähigkeit zeigte. Eine Kurve, bei der der Verlauf der scheinbaren ψ-Funktion besonders gut zu erkennen ist, zeigt Abb. 11. Es handelt sich um eine vor $2^1/_2$ Jahren gemachte Messung am Kupfersulfat. Es ergaben

sich damals bei einer Meßreihe anscheinend vollkommen unsinnige Ergebnisse, denn mehrfache Messungen hatten für das $CuSO_4$ bereits die in Abb. 11 ebenfalls eingezeichnete Gerade ergeben. Es stellte sich nachträglich heraus, daß vor Beginn der Messung das Wasser durch etwas Chromschwefelsäure, die zur Reinigung der Viscosimeter verwandt wurde, verunreinigt worden war. Die Meßreihe wurde damals aus diesem Grunde verworfen, das Protokoll jedoch aufbewahrt. Die Werte zeigen in ihrem Verlauf deutlich den Typus der χ-Funktion. Es handelt sich hierbei um eine ganze grobe Verunreinigung. Bei Verwendung von schlechtem Leitfähigkeitswasser ($\varkappa = 2$ bis $2{,}5 \cdot 10^{-6}$) wurden, wie schon erwähnt, geringe Abweichungen von dem Verlauf der ψ-Kurven nach unten beobachtet, jedoch machten sie sich erst unter $\sqrt{c} = 0{,}03$ überhaupt bemerkbar. Abweichungen von der wahren ψ-Funktion nach oben sind im Gebiete hoher Verdünnungen auch nicht ausgeschlossen, obgleich ich sie selbst nicht beobachtet habe; es gilt für ihr Eintreten das auf S. 379 Gesagte. In beiden Fällen jedoch, ob es sich nun um Abweichungen nach oben oder unten handelt, läßt sich trotz Verwendung nicht ganz einwandfreien Wassers der wahre Wert A, wie man leicht erkennt, durch die Extrapolation des im Gebiete etwas höherer Konzentrationen gemessenen asymptotischen Kurventeiles ermitteln.

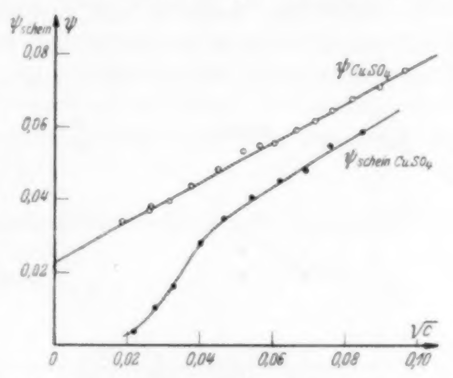


Abb. 11. Verlauf der Funktion $\psi_{\text{schein}}(\sqrt{c})$ bei $CuSO_4$ in verunreinigtem Wasser.

Bei einer Besprechung meiner Arbeit über die Zähigkeit wässeriger Lösungen starker Elektrolyte höheren Valenztyps, in der ich zeigte, daß bei einer Reihe von Salzen ($MgSO_4$, $CdSO_4$, $MnSO_4$ usw.) im Gebiete sehr hoher Verdünnungen Abweichungen von der Jones-Dole-Gleichung auftreten, meint Deubner[1]), „es möchte dem Verfasser scheinen, daß etwaige Einflüsse von Verunreinigungen des Lösungswassers hier in Betracht gezogen werden müßten.“ Abb. 12

[1]) A. Deubner, Die Physik 8 (1940) 97.

zeigt als Beispiel den von mir gemessenen Verlauf der Funktion $\psi(\sqrt{c})$ für $MgSO_4$ und $CdSO_4$. Wenn man an eine Verunreinigung in dem oben festgelegten Sinne denkt, so läßt sich diese Erklärungsmöglichkeit zunächst nicht einfach von der Hand weisen, weil ja ψ_{schein}, wie bereits erwähnt, Abweichungen von ψ nach oben hin unter Umständen zeigen kann, jedoch muß dann die Frage gestellt werden, warum ausgerechnet bei $MgSO_4$, $MnSO_4$, $CdSO_4$ usw. diese hypothetische Verunreinigung sich in reproduzierbarer Weise auswirkt, während sie bei $CuSO_4$, $ZnSO_4$ $Ca_3[Fe(CN)_6]_2$ und anderen von mir mit Wasser etwa stets gleicher Güte gemessenen Elektrolyten nicht auftrat. Außerdem, wenn es sich um eine Verunreinigung im obigen Sinne handeln würde, müßte sich der wahre A-Koeffizient für $MgSO_4$, $MnSO_4$ und $CdSO_4$ durch Extrapolation des geradlinigen Teiles der

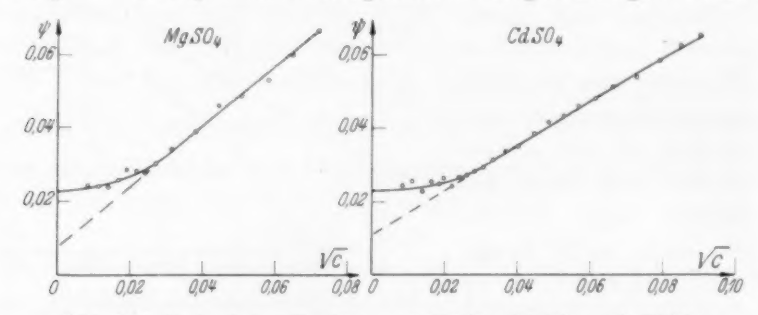


Abb. 12. Verlauf der Funktion $\psi(\sqrt{c})$ für $MgSO_4$ und $CdSO_4$.

ψ_{schein}-Kurven finden lassen; man erhält dann aber wie auch schon Cox und Wolfenden gezeigt haben, bei $MgSO_4$ z. B. einen vollständig unsinnigen A-Wert von der Größe 0·0070. Das würde aber bei Gültigkeit der Falkenhagenschen Theorie bedeuten, daß (mit dem üblichen Beweglichkeitswert des SO_4^{2-}-Ions) die Ionenäquivalentleitfähigkeit des Mg^{2+}, entsprechend auch des Mn^{2+} und Cd^{2+} von der Größenordnung 500 Ω^{-1} cm² sein müßte, also neunmal größer als der tatsächliche Wert, ganz im Widerspruch zu unseren sonstigen Erfahrungen. Im Gegensatz hierzu liefert die Extrapolation der S-förmigen $\psi(\sqrt{c})$-Kurven die aus bekannten Beweglichkeitswerten berechenbaren A-Koeffizienten. Schließlich sei als letztes Argument hervorgehoben, daß ähnliche Anomalien, wie sie hier bei der Zähigkeit auftreten, bei $MgSO_4$ und $CdSO_4$ auch bei der Leitfähigkeit zu finden sind[1]). Erwähnt sei noch, daß die Ordinatendifferenzen $\Delta\psi$

[1]) H. Falkenhagen, Elektrolyte. 195.

zwischen den geglätteten S-förmigen und linear nach unten extrapolierten ψ-Kurven im einfach logarithmischen Papier gegen die Konzentration c aufgetragen gerade Linien ergeben. Selbstverständlich kann aus diesem Befund kein Schluß auf die Gesetzmäßigkeit der Abweichungen von der Linearität gezogen werden, weil die Meßgenauigkeit in dem fraglichen Gebiet viel zu gering ist. Messungen mit erhöhter Genauigkeit und bei variierter Temperatur sind in dem fraglichen Gebiet in Vorbereitung.

Aus den im vorstehenden aufgezählten Gründen kann es sich kaum bei den beobachteten Abweichungen von der JONES-DOLE-Beziehung um Verunreinigungen des Wassers im üblichen Sinne handeln. Verunreinigungen der Substanzen selbst scheiden natürlich von vornherein aus, da es sich um analytisch reine Präparate handelt und etwaige doch noch in den Präparaten enthaltene Verunreinigungen auch bei wachsender Verdünnung stets den gleichen Bruchteil der Hauptsubstanz ausmachen.

Marburg a. d. Lahn, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Autorenregister von Band 47.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.